

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	-シクロデキストリン含有ロタキサンの合成、構造、および高分子への展開
Title(English)	
著者(和文)	赤江要祐
Author(English)	Yosuke Akae
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10115号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,手塚 育志,小坂田 耕太郎,芹澤 武,大塚 英幸,小山 靖人
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10115号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

研究題目： α -シクロデキストリン含有ロタキサンの合成、構造、および高分子への展開

概要

本論文は、アルキル鎖と α -シクロデキストリン(CD)から構成される単純な構造のロタキサンの合成と特性解析、ならびにそれに基づいて行った構造明確な CD 含有ロタキサン構造を有する高分子の合成について述べたものである。

第 1 章では、CD 含有ロタキサンの合成、構造制御、およびロタキサンの高分子系への応用に関する研究背景、ならびに本研究の意義、目的について述べた。CD 含有ロタキサンの構造変換には、ダンベルユニットの光異性化を用いた系が最も発展しているが、この手法をそのまま高分子に応用するのは困難であり、構造明確な CD 含有高分子ロタキサンは未だに合成されていないことを言及した。高分子に応用可能な CD 含有ロタキサンの構造制御を目指す上で、単純な構造から成るロタキサン合成法の開発と、その構造と特性について系統的な関係の調査が必要であるため、本研究はその課題に取り組むことを述べた。また、高分子系に展開した際にロタキサンの輪成分が CD であることにより期待される性質について言及し、その開発の必要性について述べた。

第 2 章では、高分子系に用いることを見据えた単純な構造を持つ CD 含有ロタキサンの合成法、修飾法について論じた。水中で調整した擬ロタキサンに、One-pot で置換フェニルイソシアナートを加えることで、簡便に収率よくロタキサンが得られた。このウレアエンドキャップ法は head-to-head 構造の CD 含有[3]ロタキサンの有力な合成法であることが分かった。特に、反応温度において固体である置換フェニルイソシアナートを、擬[3]ロタキサンも溶解しない水中で用いた場合でもエンドキャップ反応が進行し、適切な条件であれば中程度の収率でロタキサンが得られるという結果は興味深い。また、NBS によるプロモ基の導入と続く鈴木カップリング反応によりロタキサンの軸末端基の修飾が可能となった。さらに、輪成分である CD のアシル化によってロタキサンが様々な有機溶媒に可溶となったことから、適用出来る反応の幅も広がり、より応用の可能性も広がったと言える。

第 3 章では、第 2 章で合成したロタキサンの不斉特性解析、蛍光、構造制御法について論じた。CD が導入されることでアキラルなダンベルに生じる、ロタキサンの誘起 CD について詳しく解析した。ロタキサンの CD スペクトル測定を行ったところ、ロタキサンを構成する CD のアシル化に伴う誘起 CD の符号の反転が初めて観察されたため、その発現機構について推定した。その結果、輪の修飾に伴う輪の空孔の拡大と、輪成分間の相互作用の減少がその主な要因であることが示唆された。今まで報告されている CD 含有ロタキサンは、軸ユニットへの芳香環の導入や軸末端基の親水化など、分子設計上の制約が多かったが、本系はロタキサンの輪や軸末端の置換基の簡便な修飾によって、系統的な合成と特性評価が可能であるため、今回の検討に適していた。また、輪の修飾に応じたロタキサンの蛍光特性について調べたところ、輪の修飾によって軸末端置換基に由来する蛍光波長が変化した。輪の修飾に伴って溶媒和の状態が変化した結果、軸末端の push-pull 構造を有する発色団がソルバトクロミズムを示したのだと考えられる。さらに、ロタキサン軸末端の官能基縮小に伴う、新たな構造変換手法について検討した。プロモ基とニトロ基の還元による官能基の縮小に伴う構造変換は、一部の基質で期待通り機能し、更なる検討の価値があることを見いだした。

第 4 章では、サイズ相補性ロタキサンをポリマーの主鎖に導入して得られる、構造明確な CD 含有高分子ロタキサンの合成と構造について述べた。構造明確な低分子の CD 含有サイズ相補性[3]ロタキサンの軸末端から、ジフェニルりん酸を触媒とした ϵ -カプロラク톤のリビング開環重合を行うことで、構造明確なサイズ相補性高分子[3]ロタキサン **scP[3]rot** を得た。またその高分子末端に嵩高い置換基を導入する事で、高分子[3]ロタキサン **P[3]rot** を得た。ポリマー末端を封鎖していない **scP[3]rot** を溶媒中で加熱すると、低分子のサイズ相補性[3]ロタキサンと同様にして輪成分のデスリッパ反応が進行した。またデスリッパ速度解析の結果、輪の解離速度はポリマーの分子量に依存しないことが示唆された。すなわち、このデスリッパの律速段階は輪がサイズ相補性部位を乗り越える段階であり、ポリマー上での輪の移動は速いことが分かった。ま

た、ポリマー末端を封鎖した **P[3]rot** を溶媒中で加熱すると、サイズ相補性部位から輪が抜け出て、目的とするポリマー上に輪の移動した高分子[3]ロタキサンが主生成物として得られた。輪がポリマー末端を乗り越える反応も同時に進行するため、完璧な系とは言えないものの、今まで合成が困難であった、構造明確な CD 含有高分子ロタキサン合成に成功した。

第 5 章では、サイズ相補性ロタキサンを架橋剤として用い、ポリマーの側鎖に導入して得られる、ロタキサン架橋高分子の合成と分解特性について述べた。6 位モノ置換 α -CD を輪成分とし、ドデカンジアミンを軸成分としたウレアエンドキャップ法により、モノ置換 α -CD 含有サイズ相補性[3]ロタキサンを得た。その CD に導入された置換基にビニル基を導入することで、サイズ相補性[3]ロタキサン架橋剤を得た。このサイズ相補性[3]ロタキサン架橋剤を用い、AIBN を熱ラジカル開始剤としたビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことで、ロタキサン架橋された高分子架橋体 **RCP** を得た。この高分子架橋体は、主に幹ポリマーの溶解性に依存して種々の有機溶媒に膨潤し、ゲルを与えた。これを DMF、あるいはクロロベンゼンに膨潤させて加熱すると、幹ポリマーを傷つけることなくロタキサン構造のデスクリップによるゲル全体の解架橋が進行し、2 週間ほどでゲルは分解した。また、第 3 章で得られたロタキサンの蛍光特性をこの架橋高分子に応用する目的で、サイズ相補性[3]ロタキサンのダンベル部位に蛍光発光部位を含有する架橋剤を用いたロタキサン架橋高分子 **F-RCP** を得た。このゲル自体もダンベル色素に由来する蛍光発光を示した。このゲルを加熱するとロタキサン構造のデスクリップによる解架橋が進行してゲルが分解し、色素であるダンベルが溶液中に拡散するため溶液が蛍光発光した。蛍光色はアセチル CD 含有ロタキサンとダンベルに対応してゲルでは青色、解架橋後の溶液では黄緑色を呈した。また蛍光色はダンベル色素の push-pull 構造に由来するソルバトクロミズムを、ゲル状態においても示した。

第 6 章では各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べた。

これらの結果から、「**単純な CD 含有ロタキサンの合成、構造制御法の開発**」およびそこで得られる知見を基盤とした、「**高分子系における CD 含有ロタキサンの精密な合成、および構造制御**」という本論文の掲げる課題に対して一定の知見が得られた。特に、CD 含有[3]ロタキサンは特殊な分子であり、従来の有機化合物とは異なる反応性や性質を示すため、その合成法を確立したことや、不斉伝達、蛍光、加熱による運動特性についての基本的な知見を獲得したことは、今後の応用を見据えた上でも有意義である。また、CD はユニークな特性を有する分子であるため、それを輪成分としたロタキサンもユニークであり、本論文ではその一端を明らかにした。