

Title	Studies on Synthesis of Encapsulated $\pi$ -Conjugated Polymers Composed of Organic-soluble Linked Rotaxanes
Author(s)	Tsuda, Susumu
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23450">https://hdl.handle.net/11094/23450</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 【13】

氏 名	津 田 進 <small>すむ</small>
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 9 0 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 2 1 年 3 月 2 4 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Synthesis of Encapsulated $\pi$ -Conjugated Polymers Composed of Organic-soluble Linked Rotaxanes (有機溶媒に可溶な連結型ロタキサンからなる被覆 $\pi$ 共役ポリマーの合成に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 神 戸 宣 明 (副査) 教 授 三 浦 雅 博 教 授 茶 谷 直 人 教 授 井 上 佳 久 教 授 明 石 満 教 授 馬 場 章 夫 教 授 生 越 専 介 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 安 蘇 芳 雄 教 授 芝 田 育 也

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機溶媒に可溶な連結型ロタキサンからなる被覆  $\pi$  共役ポリマーの合成に関する研究について述べた

ものであり、緒言、本論4章及び総括で構成されている。

緒言では本研究の背景と目的について述べている。

第1章では、メチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンモノトシル体を出発原料としてジフェニルアセチレン誘導体が連結したメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンを合成し、水-メタノール中でこの生成物が自己包接体を形成することを見出した。さらに、この自己包接体をキャッピングすることにより、高い被覆率と有機溶媒に対して高い溶解性を有する連結型ロタキサンタイプの被覆  $\pi$  共役分子を得ることに成功した。また、溶液状態及び固体状態において、得られた被覆  $\pi$  共役分子がロタキサン構造を形成していることを二次元NMR及びX線結晶構造解析により明らかとした。

第2章では、ジフェニルアセチレン誘導体が連結したメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンより自己包接体を形成させ、キャッピング過程を経ずにこれを二量化することにより、これまででない構造を有する連結型ロタキサンタイプの被覆  $\pi$  共役分子を得ることに成功した。また、比較化合物との固体状態における蛍光量子収率の比較の結果、 $\pi$  共役系に対するメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンの被覆率が高くなるにつれて蛍光量子収率が高くなる傾向が見出され、被覆  $\pi$  共役分子を設計する上で重要な知見を得た。

第3章では、2つのメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンが連結したオリゴフェニレンエチニレン誘導体を合成し、水-メタノール中でこの生成物が二箇所同時に分子内自己包接した自己包接体を形成することを初めて見出した。また、高い被覆率・溶解性を有する長鎖の被覆オリゴフェニレンエチニレン類の合成法の開発に成功した。

第4章では、第1章及び第2章で得られた被覆  $\pi$  共役分子の両末端に重合反応点を導入し、これをモノマーユニットとして高い構造規則性・被覆率・溶解性をあわせ持つ被覆  $\pi$  共役ポリマーの合成を達成した。得られた被覆  $\pi$  共役ポリマーの固体形状はフィルム状であり、固体状態における蛍光量子収率は対応する被覆されていない  $\pi$  共役ポリマーに比べ比較的高い値を示すことが明らかとなった。

総括では、得られた主要な成果とその意義をまとめた。

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、新規な有機機能材料の設計とその合成法の開発を目的として行われたものであり、これまでほとんど未開拓であったホスト-ゲスト連結分子の自己包接体を重合ユニットとして用いることにより、被覆分子ワイヤを指向した新規な被覆  $\pi$  共役ポリマーの合成に成功している。本論文はその研究成果をまとめたものであり、著論、本文4章、および総括よりなっている。得られた主な成果は次の通りである。

- (1) ホスト分子としてメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリン、ゲスト分子としてジフェニルアセチレンを用いたホスト-ゲスト連結分子を合成し、これが水-メタノール中で自己包接体を形成することを明らかにしている。さらに、この自己包接体をキャッピングすることにより、新規な被覆  $\pi$  共役分子である高い被覆率と有機溶媒への溶解性をあわせ持つ連結型ロタキサンの高効率的合成法を開発している。また、二次元 NMR 及び X 線結晶構造解析によりこのロタキサンの構造を明らかにしている。
- (2) メチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンを連結させた  $\pi$  共役分子の自己包接体を二量化させることにより、新規な構造を有する連結型ロタキサンを得ている。また、非包接型類似化合物との固体状態における蛍光量子収率を比較することにより、高い被覆率を有する分子がより高い蛍光量子収率を有することを示すと共に、被覆  $\pi$  共役分子を設計する上での多くの重要な知見を得ている。
- (3) 2つのメチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンが連結したオリゴフェニレンエチニレン誘導体を合成し、これが二箇所同時に分子内包接した自己包接体を形成することを明らかにしている。この分子を重合させることにより、さらに高い被覆率と溶解性を有する長鎖の被覆オリゴフェニレンエチニレンの合成法を開発している。
- (4) 被覆  $\pi$  共役分子の両末端に重合反応点を導入し、これをモノマーとして重合させることにより、高い構造規則性・被覆率・溶解性をあわせ持つ被覆  $\pi$  共役ポリマーの合成法を確立している。また、 $\pi$  共役ポリマーの蛍光量子収率の大幅な改善に成功している。

以上、本研究では、既存の被覆  $\pi$  共役ポリマーの合成法とは異なる新しい合成戦略の提案と実証を行い、従来の方

法では合成が困難な新規な構造を有する有機材料の設計と合成を可能にしている。この成果は、有機合成化学に立脚した機能材料化学の新分野を大きく切り開くものであり、関連する有機金属化学、触媒化学、分析化学、ならびに新材料の応用分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。