



Title	Syntheses of Rotaxanes Containing Photochromic Ring Components and Switching of their Characteristic Mobilities by External Stimuli
Author(s)	石橋, 和明
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48839">https://hdl.handle.net/11094/48839</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	いし 石 ばし 橋 かず 和 あき 明
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 1 0 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Syntheses of Rotaxanes Containig Photochromic Ring Components and Switching of their Characteristic Mobilities by External Stimuli (光応答性輪分子を組み込んだロタキサンの合成と外部刺激による特徴的な運動性のスイッチング)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 戸 部 義 人  (副査) 教 授 宮 坂 博 教 授 伊 藤 正 教 授 直 田 健 准教授 廣 瀬 敬 治

## 論 文 内 容 の 要 旨

ロタキサンとは軸状の分子が環状の分子を貫通し、輪分子が抜け出さないよう軸分子末端の嵩高い置換基によって閉じ込められた構造を持つ超分子である。輪分子と軸分子は直接結合していないため、輪分子は軸分子上で、平行移動（シャトリング）や振り子運動（ロッキング）を行うことができる。現在、これらのロタキサンに特有な運動に基づく分子素子を目指したロタキサンの機能化研究が活発に行われている。従来のロタキサンの機能化研究はシャトリング運動による輪分子の位置制御の研究が主であり、ロタキサンの運動速度の制御に関する研究は殆どなされていなかった。申請者は分子機械や分子素子の構築のための基礎研究として、ロタキサンに特徴的な運動であるシャトリングとロッキングの運動速度を制御することを目標として研究を行った。

第 1 章では、ロタキサンの持つ特異な構造に基づく分子素子への応用研究の展開および、ロタキサン研究の黎明期から最近の合成法の進展を本論文の背景としてまとめるとともに、本研究の目的について述べる。

第 2 章では、シャトリング速度の制御について述べる。光と熱で定量的かつ可逆的に異性化するアントラセン構造を輪分子に組み込み、輪分子の大きさが可逆的に変化する輪分子を合成した。この輪分子をロタキサンに組み込み、環が大きいときには速く、小さいときには遅くシャトリングすることを  $^1\text{H}$  NMR 測定をもとに確かめた。

第 3 章では、ロッキング運動速度の制御について述べる。サイズ可変部位とロッキング運動部位となるアルコキシベンゼンを組み込んだ輪成分を持つロタキサンを合成した。光と熱でロッキング速度が異なることを確認した。環内部の置換基は開環体と閉環体の間のロッキング速度比に著しく影響を及ぼすことが明らかになった。

第 4 章では以上の結果の総括について述べる。

## 論文審査の結果の要旨

ロタキサンとは軸状の分子が環状の分子を貫通し、輪分子が抜け出さないよう軸分子末端の嵩高い置換基によって閉じ込められた構造を持つ超分子である。輪分子と軸分子は直接結合していないため、輪分子は軸分子上で、平行移動（シャトリング）や振り子運動（ロッキング）を行うことができる。現在、これらのロタキサンに特有な運動に基づく分子素子を目指したロタキサンの機能化研究が活発に行われている。従来のロタキサンの機能化研究はシャトリング運動による輪分子の位置制御の研究が主であり、ロタキサンの運動速度の制御に関する研究は殆どなされていなかった。申請者は分子機械や分子素子の構築のための基礎研究として、ロタキサンに特徴的な運動であるシャトリングとロッキングの運動速度を外部刺激を用いて可逆的に制御することを目的として研究を行った。

第1章では、ロタキサンの持つ特異な構造に基づく分子素子への応用研究の展開および、ロタキサン研究の黎明期から最近の合成法の進展を本論文の背景としてまとめるとともに、本研究の目的について述べている。

第2章では、シャトリング速度の制御について述べている。光と熱で定量的かつ可逆的に異性化するアントラセン構造を持つ輪分子を合成し、その大きさが可逆的に変化することを確認した。この輪分子を有するロタキサンを合成し、輪分子の開環状態において、ロタキサンのシャトリング速度は速く、閉環状態においては遅いことを、温度可変 NMR 測定をもとに定量的に確かめた。

第3章では、ロッキング運動速度の制御について述べている。サイズ可変部位であるアントラセンユニットとロッキング運動部位となるアルコキシベンゼンを組み込んだ輪成分を持つ光応答性ロタキサンを合成した。このロタキサンは光と熱で可逆的に異性化し、それらのロッキング速度が可逆的に切り替えられることを温度可変 NMR 測定をもとに定量的に確認した。さらに、環内部の置換基は外部刺激によるロッキング速度の変化に著しく影響を及ぼすことを明らかにしている。また、環サイズ可変部位としてフォトクロミック化合物であるジアリールエテンを組み込んだロタキサンの設計と合成の試みについて述べている。

第4章では以上の結果の総括について述べている。

以上のように本論文は、外部刺激により可逆的にロタキサンの運動速度を制御しうることを明らかにしたものである。これらの結果は、ロタキサンの機能化研究の発展に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。