

Title	Steric and Electronic Effects on Deslipping Reactions of Rotaxanes
Author(s)	中村, 大和
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49630
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	中村大和
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第23006号
学位授与年月日	平成21年3月24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	Steric and Electronic Effects on Deslipping Reactions of Rotaxanes (ロタキサンのデスリッピング反応における立体的および電子的効果に関する研究)
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 准教授 廣瀬 敬治

論文内容の要旨

大環状分子とダンベル型分子が機械的に連結されたロタキサンは外部刺激により相対配置異性体間の相互変換や変換速度を制御できることが知られており、その特性を活かし、分子機械や分子デバイスへ応用されることが期待されている。このロタキサンの分子運動に関連して、配座異性体間の熱力学的安定性や速度に影響を与える要因を定量的に評価することが求められている。そこで申請者は輪成分がダンベル成分上のストッパーをすり抜け、個々の成分に分解する、ロタキサンのデスリッピング反応に注目した。その反応速度はロタキサンの内部運動速度と強い関連があると考えられ、デスリッピング反応の速度論的解析はロタキサンの運動性を定量化するために用いることができると期待される。

申請者はロタキサン構成成分に系統的な構造変化を施し、デスリッピング反応に対する電子的効果と立体的効果について定量的評価を行った。まず電子的効果について調べるために、輪成分に電子的特性の異なる置換基を持ち、成分間水素結合能が異なる4種類のロタキサンを用い、成分間水素結合の強さとデスリッピング反応性の相関を調べたところ、反応速度及び活性化パラメータが成分間水素結合の強さに強く依存する事がわかった。次に立体効果について調べるため、輪成分と軸成分の両方に不斉中心を持ち、軸成分上の不斉中心の立体配置のみが異なるジアステレオマーの関係にあるロタキサンを合成し、それらのデスリッピング反応速度を比較したところ、8倍を超える大きな速度差が観測された。さらに反応機構を明確にするために、軸成分の一部の水素を重水素に置換したロタキサンを合成し、デスリッピング反応速度に及ぼす重水素効果と、重水素化ロタキサンのNMRスペクトル解析に基づいて、前平衡過程を含むデスリッピング反応機構を推定した。

これらの結果はデスリッピング反応性と電子的、構造的要因との明らかな相関を示しており、デスリッピング反応の系統的な解析が、ロタキサンの運動性を明らかにするための手段として有用であることを示唆している。

論文審査の結果の要旨

ロタキサンの研究においては、その効率的合成法の開発と機能付与のための分子設計指針の確立の二つが重要な課題となっている。前者は超分子法の出現により大きく進展し、最近の研究の主体は後者に移行しつつある。本論文は、ロタキサンに機能を付与するための分子設計指針を明確にするために、配座異性体間の熱力学的安定性や速度に影響

を与える要因の定量的評価を目的として行った研究成果について記述したものである。

第一章ではロタキサン研究の背景とデスリッピング反応の位置付けを記述している。

第二章ではロタキサンの合成について述べている。特に、環成分と片方のストッパーをエステル結合により連結したブレロタキサンと、嵩高いアミンとのエステル-アミド交換反応による効率的なロタキサン合成を成功させている。

第三章では、デスリッピング反応における電子の効果について調べるために、輪成分に電子的特性の異なる置換基を持つ4種類のロタキサンを用い、成分間水素結合の強さとデスリッピング反応性の相関について記述している。これらのロタキサンにおいて成分間水素結合が弱まるにしたがい、デスリッピング反応速度が速くなることを定量的に評価している。

第四章では立体効果の定量的評価について調べている。輪成分と軸成分の両方に不斉中心を導入し、軸成分上の不斉中心の立体配置のみが異なるジアステレオマーの関係にあるロタキサンを合成し、それらのデスリッピング反応の速度差を定量化し、大きな差が生じることを見出している。さらに、軸成分の一部の水素を重水素に置換したロタキサンを合成し、デスリッピング反応速度に及ぼす重水素効果と、重水素化ロタキサンのNMRスペクトルの解析に基づいて、デスリッピング反応が前平衡過程を含む反応機構で進行することを明らかにした。

以上のように本論文の成果は、合成困難な種々のロタキサンを合成し、これまで明らかにされていないデスリッピング反応に影響を及ぼす要因を定量的に評価することに成功したことである。これらの成果は、機能的ロタキサン化学の高度な応用展開に貢献するものであり、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。