



Title	SUPRAMOLECULAR SYSTEM BASED ON CYCLODEXTRIN WITH CONJUGATED MOLECULES
Author(s)	坂本, 和也
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58015
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	さか もと かず や 坂 本 和 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 5 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	SUPRAMOLECULAR SYSTEM BASED ON CYCLODEXTRIN WITH CONJUGATED MOLECULES (シクロデキストリンと共役分子からなる超分子システム)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 田 明 (副査) 教 授 奥 山 健 二 教 授 佐 藤 尚 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本研究においては、 π 共役分子の科学と CD を用いた超分子システムの融合をはかる。その結果、 π 共役分子の特性を維持しながら、それを超える性質を持つ材料の作成が期待される。今後の π 共役分子の応用には分子レベルでの構造制御が必須であり、その構造制御を行うにあたって、分子鎖間の相互作用がしばしば問題となる。その打開策として、CD により被覆することで鎖間の相互作用を軽減または調整する方法が考えられる。被覆により過剰な分子間の相互作用による機能低下を防ぎ、高度に構造を制御できると考えられる。

チオフェン類の CD 包接錯体形成と包接重合

CD とチオフェンオリゴマーとの包接錯体形成の検討をチオフェン (T) の 2 量体である 2T と 3 量体である 3T を用いて行った。包接錯体形成の検討の結果、 α -CD-T、 β -CD-2T、DM- β -CD-2T について単結晶を得、X 線結晶構造解析を行った。

DM- β -CD-2T、 β -CD-2T、DM- β -CD-3T 包接錯体について水系にて酸化剤を用いて重合を行った (Figure 1)。水中で 2T および 3T 単体ではポリチオフェンを生成しないのに対し、包接錯体から重合を試みた場合 MALDI-TOF mass 測定から分子量が最大で 5000 のポリチオフェンが得られ、固体 NMR 測定、固体蛍光測定から、その構造は主鎖部分に CD が包接した擬ロタキサン構造であることが示された。

軸分子にオリゴチオフェンをもち、両末端に β -CD を有するロタキサン合成とその機能

末端に水溶性かつ嵩高い β -CD を導入したロタキサン型オリゴチオフェンの合成およびロタキサンの軸分子の長さとおのの数により、その性質がどのように変化するかの検討を行った。蛍光スペクトル測定において、ロタキサンは軸に CD の包接がない場合と比較して水中で大幅な蛍光量子収率の増大がみ

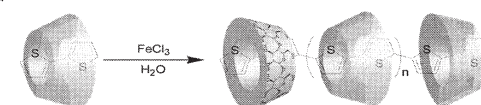


Figure 1. Schematic illustration of the polymerization of CD2T inclusion complex in aqueous media.

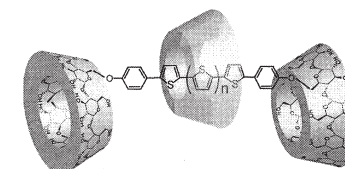


Figure 2. Oligothiophene-CD rotaxane (n=0: 2T-[2]rotaxane, n=1: 3T-[2]rotaxane).

られた。

CD- π 共役分子ダンベルによる超分子組織体の構築

主鎖包接とは異なる方法で CD- π 共役分子複合体を形成する方法として、共役分子の π スタックを利用した構造体の構築を検討した。NMR、蛍光スペクトル測定から、水中にて π スタックによる相互作用により集合体が形成されていることが明らかになった。また円二色性スペクトル測定から、高い CD のためにスタッキングに角度が付与された構造体であることが示唆された。

末端にシクロデキストリンを有したロタキサンによるエネルギー移動系の構築

先に合成したロタキサンに対して、ゲストの包接を検討した。チオフェン誘導体 Disodium salt of 2,2',5',2'',5'',2''',5''',2''',5'''-sexithiophene-3'',4'''-dicarboxylic acid (6TCA₂Na₂) を新規に設計、合成し用いた。またローダミン B もゲストとして用いた。ロタキサンと 6TCA₂Na₂ の混合系の ¹H NMR 測定における芳香環部位のピークの高磁場シフトとブロードニングから、ロタキサンと 6TCA₂Na₂ の間で包接錯体の形成が起きていることが示唆された。6TCA₂Na₂ は単体では強い発光を示さないが、混合系においてロタキサンの励起波長で強い発光を示した。このことからロタキサンをドナー、6TCA₂Na₂ をアクセプターとしたエネルギーが起きていることが示唆された。また、競争ゲストを過剰量添加した場合、混合系の蛍光スペクトルでは 6TCA₂Na₂ 由来の発光が減少し、それに対応してロタキサン由来の発光の回復がみられた。励起スペクトル測定を 6TCA₂Na₂ 由来の発光について行った結果、発光の成分は 6TCA₂Na₂ だけでなくロタキサン由来の部分が大きく占めることが分かり、蛍光測定におけるスペクトル変化がエネルギー移動によるものであることの裏付けとなった。また、ゲストとして Rh B を用いたときはエネルギー移動が起こらなかったことから、エネルギー移動にはロタキサン末端のβ-CD による包接時のドナーアクセプターの遷移モーメントの向きが揃っているか否かが重要であると考えられる。以上から本系は包接を介した蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)であると

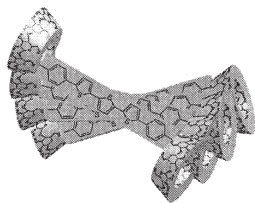


Figure 3. Schematic illustration of supramolecular structure formed by dumbbell-shaped molecules.

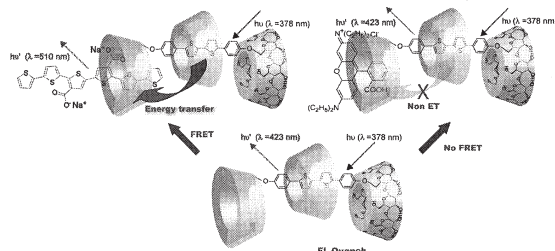


Figure 4. Schematic illustrations of supramolecular complex formation and energy transfer system of rotaxane and 6TCA₂Na₂.

論文審査の結果の要旨

近年、共役分子はその発光特性や電気的な性質から大きな注目を集めている。しかし、その特性を十分に発揮させるには高次構造の精密制御が必須となり、その際分子鎖間の相互作用がしばしば問題となる。本研究では、共役分子の構造制御を超分子科学的な手法を用いて行うため、シクロデキストリンと共役分子の組み合わせによる構造制御と超分子システムの構築を検討した。

ジメチルシクロデキストリンとチオフェン 2 量体の水中での包接錯体形成を検討し、単結晶を得た。得られた結晶の X 線結晶構造解析を行い、ジメチルシクロデキストリンとチオフェン 2 量体との包接錯体は 1 : 1 錯体であることが分かった。この包接錯体について水中で酸化剤を用いて重合を行った。水中でチオフェン 2 量体のみではポリチオフェンを生成しないのに対し、包接重合の場合、質量分析から分子量が少なくとも 5000 のポリチオフェンが得られていること、固体蛍光測定から、その構造は

擬ロタキサン構造であることが示された。

擬ロタキサン型のポリチオフェンは末端にストッパーを有しないため、有機溶媒による洗浄でシクロデキストリンが抜け出てしまう可能性がある。また、分子量が単一でないため詳細な評価が困難であった。これらの問題を解決するため、末端に水溶性かつ嵩高い β -シクロデキストリンを導入したロタキサン型ポリゴチオフェンの合成を行い、ロタキサンの軸分子の輪の有無による違いの検討を行った。水中での蛍光スペクトル測定において、ロタキサンは軸にシクロデキストリンの包接がない場合と比較して分子間相互作用の抑制により大幅な蛍光量子収率の増大がみられた。

先に合成したロタキサンに対して、ゲストの包接を検討した。ゲスト分子として、新規に合成した水溶性のチオフェン 6 量体(6TCA₂Na₂) 及び、ローダミン B (RhB)を用いた。吸収、蛍光スペクトル測定において 6TCA₂Na₂ は単体では強い発光を示さないが、ロタキサンとの混合系においてロタキサンの励起波長で強い発光を示した。このことからロタキサンをドナー、6TCA₂Na₂ をアクセプターとしたエネルギー移動が起こっていることが示された。ロタキサンの発光と 6TCA₂Na₂ の吸収の重なりが大きいほど効率のよいエネルギー移動が起こることから、この系では蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)の系であると考えられる。また、ゲストとして Rh B を用いたときはエネルギー移動が起こらなかったことから、エネルギー移動にはロタキサン末端のβ-シクロデキストリンによる包接時のドナーアクセプターの遷移モーメントの向きが揃っているか否かが重要であることが示された。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認める。