

学位論文要旨

Construction of Sequence-Controlled Supramolecular Polymers Formed by Unique Molecular Recognition

(特異な分子認識により配列制御された超分子ポリマーの合成)

理学研究科化学専攻 平尾 岳大

Chapter I. General Introduction

超分子ポリマーとは、モノマー分子が非共有結合性の相互作用を介して連結したポリマーを表す総称である。超分子ポリマーは可逆的相互作用によって重合した平衡系であるため、高い外部刺激応答性や自己修復能など、従来の共有結合からなるポリマーではもち得ない性質をもつ。また、超分子ポリマーの利点として複数種類のモノマー分子を混合するだけで、容易に規則的なモノマー分子配列を達成できるという点が挙げられる。この性質により、従来の共有結合からなるポリマーでは困難であった、主鎖に複数種類のモノマー分子をもった共重合体が合成できる。

Chapter II. Supramolecular Fullerene Polymers and Networks

フラーレンは優れた電子受容性を示し、半導体や太陽電池などのデバイスとして応用されてきた。フラーレンをデバイスとして有効に利用する為には、フラーレンの配列制御が重要な課題である。そこで非共有結合性の相互作用によりフラーレンを規則的に並べようと試みた。カリックス[5]アレーン(C5A)はフラーレンと安定な会合体を形成する。この C5A のフラーレンに対する強い包接能を超分子フラーレンポリマーの合成に利用しようと考え、直線型ホスト分子と分岐型ホスト分子、フラーレン部位を二つもつダンベル型フラーレンを合成した。

溶液中でのホスト分子とゲスト分子の会合体形成は UV/vis 吸収スペクトル、¹H-NMR スペクトルおよび蛍光スペクトル測定をもちいて明らかにした。さらに、DOSY および粘度測定を行うことで、ホスト分子の形状の違いが溶液中での超分子ポリマー鎖の広がり方に影響を与えるという知見を得た。固体状態での超分子ポリマーの形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) をもちいて明らかにした。直線型ホスト分子ではひも状の配列構造、分岐型ホスト分子では網目構造が観測された。

Chapter III. Supramolecular Porphyrin Polymers

ポルフィリン重合体は光捕集材料や光電荷分離材料としての応用の研究が行われてきた。非共有結合により維持された超分子ポルフィリンポリマーは簡便に合成できることから、ポルフィリン重合構造の新たな合成法として注目されている。今回、分子内にビスポルフィリン部位と TNF 部位を有する head-to-tail(htt)型モノマー分子を合成した。

この分子は分子間で会合体を形成することで一次元に伸長した超分子ポルフィリンポリマーを形成した。

溶液中でのホスト分子とゲスト分子の会合体形成は UV/vis 吸収スペクトル, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび蛍光スペクトル測定をもちいて明らかにした。さらに, DOSY および粘度測定を行うことで, 溶液中において非常に大きな会合体を形成していることを明らかにした。

Chapter IV. Supramolecular Porphyrin Networks

ポリマーに架橋反応を行うと, 物理的, 化学的性質が大きく変化する。そこで, 非共有結合性相互作用によりポリマーを架橋することを考えた。三章で用いた **htt** 型分子のポルフィリンに亜鉛を導入することで, 新たな配位サイトを有する鎖状のポルフィリンポリマーの構築を試みた。二つのピリジン部位を有する配位子を亜鉛に配位させることで, 架橋ポリマーが構築できた。

溶液中でのホスト分子とゲスト分子の会合体形成は UV/vis 吸収スペクトル, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび蛍光スペクトル測定をもちいて明らかにした。さらに, DOSY および粘度測定を行うことで, 溶液中において非常に大きな会合体を形成していることを明らかにした。また, 動的粘弾性を測定することで, 架橋密度が粘弾特性に与える影響について明らかにした。

Chapter V. Sequence-Regulated Supramolecular Terpolymer

合成高分子において, ポリマー主鎖の完全な配列構造制御は最終目標のひとつと言える。これまで様々な配列制御されたポリマーの合成が報告されてきた。しかし, その多くは交互共重合体やブロック共重合体に限られてきた。そこで, 非共有結合性相互作用を用いて主鎖に三種類のモノマー分子の繰り返し配列構造を有する超分子ポリマーの構築を試みた。C5A とフラーレン, ビスポルフィリンと TNF, ハミルトン型レセプターとバルビツール酸の三種類のホストゲスト錯体に着目し, それぞれ異なるホスト部位とゲスト部位を導入した三種類のモノマー分子を合成した。これらを混合することでモノマー分子の配列が制御された一次元の超分子ポリマーが構築できた。

溶液中でのホスト分子とゲスト分子の会合体形成は UV/vis 吸収スペクトル, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび蛍光スペクトル測定をもちいて明らかにした。さらに, DOSY および粘度測定を行うことで, 溶液中において非常に大きな会合体を形成していることを明らかにした。