

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	平尾 岳大
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
<p>Construction of Sequence-Controlled Supramolecular Polymers Formed by Unique Molecular Recognition</p> <p>(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)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	山本 陽介	
審査委員	教 授	安倍 学	
〔論文審査の要旨〕			
<p>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。本研究では、カリックス[5]アレーン (C5A) とフラーレン、ポルフィリンとトリニトロフルオレノン (TNF)、ハミルトン型ピリジンジアミドとバルビツール酸のホストゲスト錯体を用いて主鎖に規則的なモノマー分子配列を有する超分子ポリマーの構築に取り組んだ。</p>			
〔超分子フラーレンポリマー〕			
<p>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。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。</p> <p>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。</p> <p>以上の研究から超分子フラーレンポリマーの合成を達成した。</p>			

[超分子ポルフィリンポリマー]

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。超分子ポルフィリンポリマーを合成する目的で、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。

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, 溶液中において超分子ポリマーを形成していることを明らかにした。

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。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合成を試みた。

溶液中におけるポルフィリンポリマーの架橋形成は 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, 溶液中において超分子ポリマーを形成していることを明らかにした。また, 架橋ポリマーはクロロホルムをゲル化し, 安定な自立膜を形成した。

以上の研究から超分子ポルフィリンポリマーの合成を達成した。また, 超分子ポリマー鎖を架橋することで, 非共有結合により維持されたポリマーであっても, ポリマー材料として機能する新規超分子材料を開発できることを示した。

[(ABC)_n型周期性超分子ポリマー]

合成高分子における最終目標は, ポリマー主鎖の完全な配列構造制御である。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 とフラレン, ビスポルフィリンと TNF, ハミルトン型ピリジンジアミド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。

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, 溶液中において超分子ポリマーを形成しており, 生じた超分子ポリマーは主鎖に (ABC)_n 型周期配列構造を有することを明らかにした。

以上の研究から主鎖に三種類のモノマー分子の繰り返し周期配列構造を有する超分子ポリマーの合成に初めて成功した。

以上, 審査の結果, 本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) Supramolecular Polymerization Triggered by Molecular Recognition between Bisporphyrin and Trinitrofluorenone.

Takeharu Haino, Akihide Watanabe, Takehiro Hirao, and Toshiaki Ikeda.

Angewante Chemie International Edition, 51 (2012), 1473-1476.

(2) Supramolecular Fullerene Polymers and Networks Directed by Molecular Recognition between Calix[5]arene and C₆₀.

Takehiro Hirao, Masatoshi Tosaka, Shigeru Yamago, and Takeharu Haino.

Chemistry - A European Journal, 20 (2014)16138-16146.

(3) Supramolecular Porphyrin Copolymer Assembled through Host–Guest Interactions and Metal–Ligand Coordination.

Kanashi Kinjo, Takehiro Hirao, Shin-ichi Kihara, Yukiteru Katsumoto, and Takeharu Haino.

Angewante Chemie International Edition, 54 (2015), 14830-14834.

参考論文

(1) Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence Triggered by Self-Assembly of Tris(phenylisoxazolyl)benzene Possessing Perylenebisimide.

Toshiaki Ikeda, Tetsuya Masuda, Takehiro Hirao, Junpei Yuasa, Hiroyuki, Tsumatori, Tsuyoshi Kawai, Takeharu Haino,

Chemical Communications 48(2012) 6025-6027.

(2) Synthesis of Optically Active

Poly(m-phenyleneethynylene-aryleneethynylene)s Bearing Hydroxy Groups and Examination of the Higher Order Structures.

Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Fumio Sanda,

Macromolecules, 46(2013), 8161-8170.

(3) Self-Assembly of Oligo(phenylisoxazolyl)benzenes Induced by Multiple Dipole-Dipole Interactions.

Takeharu Haino, Yuko Ueda, Takehiro Hirao, Toshiaki Ikeda, Masahiro Tanaka

Chemistry Letters, 43(2014), 414-416.

(4) Synthesis of Optically Active Conjugated Polymers Containing Platinum in the Main Chain: Control of the Higher-Order Structures by Substituents and Solvents.

Yu Miyagi, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Fumio Sanda

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 53(2015), 2452-2461.

(5) Liposome collapse resulting from an allosteric interaction between 2,6-dimethyl- β -cyclodextrins and lipids.

Atsushi Ikeda, Noboru Iwata, Shodai Hino, Tomoya Mae, Yuki Tsuchiya, Kouta Sugikawa, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Kazuaki Ohara, Kentaro Yamaguchi

RSC Advances, 5(2015), 77746-77754.