

稲森大貴氏の論文(Functions of [3]Rotaxane with Sliding of Per-methylated Cyclodextrins)は、完全メチル化シクロデキストリンを構成成分に持つロタキサンを用いて、熱及び力学刺激による環状分子のスライド運動の活性化を用いて、光学特性のスイッチング特性の発現を目指したものである。本論文は全 5 章から成り立っており、第 1 章はロタキサンと物理特性のスイッチングに関する導入、第 2 章は、異なる軸長さの軸分子と完全メチル化シクロデキストリンから構成される [3] 及び [2] ロタキサンの合成及び、高分子鎖の修飾が可能な [3] ロタキサンの合成、第 3 章は熱刺激で活性化されるスライド運動を用いた光学特性のスイッチング、第 4 章はゲル材料凍結時に生じる微細な応力による環状分子のスライド運動を用いた光学特性のスイッチング、第 5 章は本論文の総括と意義が述べられている。

第 1 章では、ロタキサンを用いた物理特性スイッチングに関する概要が説明されている。ロタキサンは化学反応を介して構造変化をすることが知られており、この特性を利用して分子のスイッチとして研究が展開されている。しかしながら、化学反応を介した駆動には、試薬の添加や、副生成物の生成、副反応による可逆性の低下、反応の速度に依存した応答性等の問題が介在する。一方、環状分子のスライド運動は熱や力学的な刺激によって活性化されるが、このスライド運動の活性化をスイッチング特性に利用できれば、化学反応を経ないスイッチングシステムとなり、上記の問題を一挙に解決できる手段となりえることを言及している。

第 2 章では、完全メチル化シクロデキストリンと発光性ピレンステーションから構成される [3] ロタキサンの合成について述べられている。この [3] ロタキサンは発光性のピレンを 2 つの完全メチル化シクロデキストリンが全体的に覆った構造をしており、外部の分子の衝突を防ぐ効果がある。この [3] ロタキサンの軸の長さを調節することで、刺激によって完全メチル化シクロデキストリンがピレンステーションからスライドし外部分子と衝突することが可能になり、その影響を受けた発光色変化を示すと考えられる。ここでは、報告例のある短軸長の [3] ロタキサンに加え、ジエチレングリコールユニットを軸に挿入した中軸長の [3] ロタキサン、ペンタエチレングリコールユニットを軸に挿入した長軸長の [3] ロタキサンの合成が行われており、また、各軸長に対応するピレン軸と 1 つの完全メチル化シクロデキストリンから構成される [2] ロタキサンの精製も行われている。更に、完全メチル化シクロデキストリンのメトキシ基の一つをヒドロキシ基に置換した完全メチル化シクロデキストリンモノヒドロキシ体を用いて各軸長の [3] ロタキサンの合成も成功している。完全メチル化シクロデキストリンモノヒドロキシ体からなるこの [3] ロタキサンは、ヒドロキシ基の

付加反応を介して高分子鎖を修飾させることが可能で、高分子材料に加わる応力に応答して完全メチル化シクロデキストリンユニットがスライドすることによるロタキサンメカノフォアとしての機能が期待できる。この合成により、軸長を調節可能で、かつ後期修飾可能なロタキサンを得ることが達成された。

第3章では、第2章で合成された完全メチル化シクロデキストリンと各軸長のピレン軸を持つ[3]ロタキサンを用いて、完全メチル化シクロデキストリンのスライド運動を熱刺激により活性化させることで発光色が変わることを明らかにしている。この章ではまず、各軸長の[3]ロタキサンの熱活性化スライド運動について温度可変型¹H NMR スペクトルを用いて考察しており、中軸長の[3]ロタキサンが室温下においてほぼ完全にピレンステーションが完全メチル化シクロデキストリンによって被覆されている一方で、高温では完全メチル化シクロデキストリンのスライド運動によって非被覆状態のピレンステーションの割合が増加したことを明らかにしている。また、短軸長の[3]ロタキサンでは、軸長の長さにより完全メチル化シクロデキストリンが十分にスライドせずピレンステーションは被覆されたままであり、長軸長の[3]ロタキサンでは、軸の長さによりエチレングリコール鎖上に環状分子が存在する確率が増加することで室温条件下においても非被覆状態となっていることが明らかとなった。この章では続いて、中軸長の[3]ロタキサンが温度によって被覆状態と非被覆状態を切り替え可能な特性を利用し、熱刺激による発光色変化へ研究を展開している。ピレンは通常、紫外光照射により青色のモノマー発光を示すが、*N,N*-ジメチルアニリンのようなドナー性の分子存在下ではより長波長のエキシプレックス発光を示すことが知られている。この章では、その特性と[3]ロタキサンの温度による被覆、非被覆状態の切り替えを利用し、被覆状態のピレンステーションのモノマー発光と非被覆状態のピレンステーションのエキシプレックス発光の割合を変化させることで、熱刺激による発光色変化を達成したことを述べている。また、この[3]ロタキサンは化学反応を経由せずに、スライドの熱活性化で色変化するため、高い可逆性と迅速な応答性を有することを明らかにしている。熱刺激によるスライド運動を軸長の異なる[3]ロタキサンを用いて系統的に調査するだけでなく、熱刺激によるスライド運動を利用した発光色変化のシステムを達成したことは、超分子化学における基礎的な研究だけでなく、リアルタイムかつ高い可逆性を有する分子温度センサとしての応用も期待でき、高く評価されるものである。

第4章では、第2章で合成された完全メチル化シクロデキストリンモノヒドロキシ基と各軸長のピレン軸を持つ[3]ロタキサンを用いて高分子鎖を修飾することで、完全メチル化シクロデキストリンユニットを力学刺激によりスライドさせることで発光色が変わることを明らかにしている。この章ではまず、第2章で合成された完全メチル化シクロデキストリンモノヒドロキシ基と各軸長のピレン軸を持つ[3]ロタキサンから、ヘキサメチレンジイソシアナートを作用させ、完全メチル化シクロデキストリン上にヒドロキシ基と反応するイソシアナート部位を持つ[3]ロタキサン架橋剤を合成している。続いて、この[3]ロタキサン架橋剤を用いてポリビニルアルコールをDMSO溶媒中で架橋反応を進行させた後、ド

ナー性分子である *N,N*-ジメチルアニリンとトルエンの混合溶液に浸漬させることで[3]ロタキサン架橋ゲルを調製している。さらに、この調製した[3]ロタキサン架橋ゲルに応力を加えることで発光色変化するメカノクロミック材料への研究を展開している。高分子ネットワークに溶媒を含むゲル材料は、凍結させることで溶媒の結晶化により生じる弱い応力に応答し、高分子鎖のコンフォメーション変化が生じることが知られている。この章では、凍結誘起応力で完全メチル化シクロデキストリンがスライドし、ピレンステーションが非被覆状態となることでエキシプレックス発光が生じる、非破壊型のメカノクロミック特性について調査している。293 K から 173 K まで温度を低下させたときのゲルの発光スペクトルの結果から、長軸長の[3]ロタキサンにより架橋されたゲルが溶媒凍結時にエキシプレックス発光強度が 13 倍まで増加し、メカノクロミック特性を示すことが明らかとなった。一方、短軸長の[3]ロタキサンや中軸長の[3]ロタキサンでは十分なエキシプレックス発光強度の増加が見られなかったため、力学刺激で完全メチル化シクロデキストリンをピレンステーション上から十分に離すことが重要であることが明らかとなっている。また、一般的にメカノクロミック材料は分子構造の破壊機構に基づく色変化応答を示すため、可逆性や高分子のコンフォメーション変化に基づく微小な応力に応答することが困難であるが、このロタキサン架橋型のゲルは分子の破壊ではなく、完全メチル化シクロデキストリンのスライドによる非破壊機構で応答するため、高い可逆性や高分子のコンフォメーション変化に基づく微小な応力の検出が達成されている。軸長の異なる[3]ロタキサンを用いて力学刺激によるスライドを利用した非破壊機能型メカノクロミック材料としての特性の調査を行い、かつ、高い可逆性や凍結時の微小な応力の検出を達成したことは、非破壊機能型メカノクロミック材料に対する重要な設計指針を与えるだけでなく、微小な応力を可視化する力学センサや凍結時に加わる高分子の振る舞いを理解する上で重要なツールになると期待でき、高く評価されるものである。

以上のように、本論文で述べられている完全メチル化シクロデキストリンを持つ[3]ロタキサンのスライドを利用した光学特性のスイッチングに関する研究は、既存の超分子化学分野における新しい分子スイッチシステムを提供し、かつ高い可逆性や迅速な応答性、感度の高いセンサへの応用の可能性を示しており、該当分野への貢献は大きいと考えられる。

なお、本論文全体の内容に関する学術論文は、速報として既に *Chemistry: A European Journal* に投稿して受理され、現在印刷中である。この論文は4名の連名であるが、本論文の提出者が筆頭著者になっており、主体的に行った研究成果と認められる。また、第4章に述べられた内容を詳細に記した学術論文を執筆中であり、本年度中に投稿予定である。

よって、本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。