

# 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	金 澤 洋 彦
主 論 文 題 目 :			
イミン環状オリゴマーの合成と分子機能			
(内容の要旨)			
<p>芳香環に由来する内孔を有する環状化合物シクロファンは、生体内の高効率・高選択な分子認識機能の構築に応用されてきた。近年では高度の生体分子認識の構築を目指し、外部環境刺激による自在な機能制御が望まれている。申請者は従来のキャビティー空間の制御によるシクロファンではなく、外部より分子認識を制御するためレドックス応答性の新規芳香族イミン環状化合物に着目した。シクロファンの合成法を駆使し様々なキャビティー構造を持つイミンと芳香環による剛直なπ共役環状体を合成、分子集積構造やレドックス応答性の解明を目指した。</p> <p>第1章、2章ではフェニルアゾメチン骨格を環状主鎖に有するシクロファンの合成と構造的特徴、それに基づく基礎物性について述べた。環状化合物合成では高希釈条件が要求され収率も低いなど合成上の制約が多いが、置換基の立体効果や合成法を工夫することにより通常の高分子合成条件に基づく簡便な手法で環状物の高収率かつ高選択的な合成に成功した。</p> <p>第3章では2種類の高分子反応から環状体のみを選択的に得る合成法を見出し、3~20量体を単離、構造決定した。さらにX線結晶構造解析から重合形式、イミンの幾何異性と環状体形状の相関について詳細に議論した。また、電気化学応答を電気化学・分光化学法により計測、イミン環状体にルイス酸やプロトンを追加することで可逆安定な電子応答が発現することを見出し、レドックスに伴うシクロファン環構造の変化を解明した。また、金属イオンとのハイブリッド化による環状集積錯体やイミン基還元環状体など、幅広い環状化合物の誘導体を明らかにした。</p> <p>第4章では、イミン環状体をレドックス駆動型の分子モジュールとして応用した例について紹介した。パラフェニレンの単結合自由回転を固定開放する分子モジュールとしてパラフェニレンジアミン構造に着目し環状キノイミンを合成した。本環状体を用いることで、環状構造由来の異方性とレドックスによる構造変化に同調し、シクロファン内孔が開閉するメカニズムを分光電気化学測定およびX線結晶構造解析により明らかにした。また、内孔開閉に同調しゲスト分子の取込能がAll-or-Noneに制御された。これは、シクロファンを用いた外部よりコントロールできる分子ゲート構築の最初の成功例である。</p> <p>第5章では、フェニルアゾメチン結合を高い耐熱性と加水分解特性を有する環境調和型エンジニアリングプラスチックの開発へ応用した例を述べた。アゾメチン結合は二重結合に基づく高い耐熱性を有するが酸による加水分解を起こす。エンジニアリングプラスチックであるポリアミドの主鎖にフェニルアゾメチン骨格を導入したポリアミドアゾメチンを合成し耐熱性と加水分解特性を熱分析及び分光化学測定から調べたところ、エンジニアリングプラスチック並みの耐熱性を有する一方、酸性水溶液中で容易に加水分解した。高分子材料の耐熱性とケミカルリサイクルを指向した分解性を両立させる新しい手法を提案することができた。</p> <p>以上得られた多くの知見により、本研究では芳香族イミン骨格を環状主鎖にもつシクロファンの分子構造と電子応答過程などの基礎物性を明らかにし、さらにレドックス駆動型分子モジュールとしての有用性を実証した。</p>			