

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	動的な骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成と性質
Title(English)	
著者(和文)	井上恵希
Author(English)	Keiki Inoue
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12415号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,大塚 英幸,佐藤 浩太郎,稲木 信介,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12415号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

論文題目：動的な骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成と性質

一本鎖ポリマーに対し、ラダーポリマーは制限されたモノマーユニット間の二面角に基づく特有のダイナミクスを示すことが予想される。しかし、これまでに報告されているラダーポリマーのほとんどは配座変換を生じない剛直な主鎖を持ち、その構造特性から多孔性や電気伝導性が注目されてきた。動的な主鎖を持つラダーポリマーは、剛直な主鎖を持つものとは異なる物性を示すことが期待されるものの、その合成はわずか3例にとどまっており、物性の開拓は未だにほとんどなされていない。規則的な構造を有する動的ラダーポリマーをいかに構築するかという合成上の課題も残されている。所属研究室では、剛直な Tröger's base (TB) 骨格を主鎖に持つラダーポリマーを原料として、コンフォメーションの自由度を有するジアザシクロオクタン (DACO) 骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成法を開発し、得られたポリマーが非多孔性であることを示している。この非多孔性は DACO 骨格の動的な性質に起因するものと予想され、動的な主鎖を持つラダーポリマーのダイナミクスの変調が可能になれば、多孔性をはじめとしたダイナミクスに基づく物性の発現が期待される。本博士論文は、動的な主鎖を持つラダーポリマーの合成法開発と配座変換ダイナミクスの解明、制御、ならびに、細孔特性に関する構造物性相関の解明を目的とした研究について述べたものであり、下記の全七章から構成されている。

第一章「序論」では、本博士論文の背景と概要について述べた。

第二章「TB/DACO ハイブリッドラダーポリマーの細孔特性とガス吸着特性」では、主鎖の動的な性質や DACO 骨格の化学的な性質が物性に与える影響を明らかにするため、TB 骨格と DACO 骨格を併せ持つハイブリッドラダーポリマーの合成と物性評価に取り組み、得られた知見について述べた。検討の結果、TB/DACO ハイブリッドラダーポリマーにおける、DACO 骨格含有量の増大に伴う比表面積の減少と、CO₂/N₂ 吸着選択性の増大を明らかにした。具体的には、TB 骨格を主鎖に持つポリマーを原料として、DACO 骨格の割合が 16, 26, 35, 55% のハイブリッドラダーポリマーを合成した。DACO 骨格の割合が 26% 以下のポリマーは窒素ガスに対してマイクロ多孔性であり、600 m²/g 以上の高い比表面積を示した。一方、DACO 骨格の割合が 35% 以上のポリマーはメソ多孔性もしくは非多孔性を示した。273 K の大気圧下における CO₂/N₂ 吸着選択性は DACO 骨格を持たないポリマーにおいて 8.1 であり、DACO 骨格の割合が 55% のポリマーでは 11 であった。本結果は、高い CO₂ 透過性の CO₂ 分離膜として利用される TB 骨格含有ラダーポリマーの、一部の TB 骨格を DACO 骨格へ変換することによって、CO₂ 透過選択性の増大を期待させるものである。

第三章「構造対称な DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成法開発」では、規則的な主鎖を持つラダーポリマーの合成や構造物性相関の解明を見据えて、構造対称な DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成法の開発について述べた。検討の結果、TB 骨格を主鎖に持つラダーポリマーを原料とした三段階の逐次的な反応による *N,N'*-ジアルキル DACO 骨格の合成法と、ワンポット反応による *N,N'*-ジアシル DACO 骨格の合成法、ならびに、*N,N'*-無置換 DACO 骨格の合成法を確立した。構造対称な *N,N'*-ジアルキル DACO 骨格形成において、活性なアルキルハライドを求電子剤として用いることで 5 種類の *N,N'*-ジアルキル DACO

骨格を構築した。合成が逐次的であることから、構造非対称な DACO 骨格を持つ誘導化も可能であることを示した。構造対称な N,N' -ジアシル DACO 骨格は、酸無水物もしくは酸ハロゲン化物等の求電子剤をアシル化剤として用いることで合成可能であり、6 種類の N,N' -ジアシル DACO 骨格形成を実現した。求電子剤としてトリフルオロ酢酸無水物を用いた場合には N -モノアシル DACO 骨格が形成した。得られた N -モノトリフルオロアセチル DACO 骨格を加水分解することで、定量的な N,N' -無置換 DACO 骨格形成に成功した。開発した合成法を基に、第四章におけるポリマーの合成や第五章における構造物性相関の評価に取り組んだ。

第四章「規則的な主鎖を持つ DACO 骨格含有ラダーポリマーの合成と結晶化」では、これまで合成例のなかった動的かつ規則的な主鎖を持つラダーポリマーの合成と結晶化について述べた。 C_{2v} もしくは C_{2h} 対称性を有する種々ジアミンモノマーからの合成を検討した結果、TB 骨格の周辺に立体障害となる置換基を持つ場合に、TB 骨格から DACO 骨格への転化率が低下することを見いだした。モノマーとしてジベンゾ[18]クラウン-6-ジアミンを用いることで、規則的な主鎖を持つ N,N' -ジアセチル DACO 骨格含有ラダーポリマーの合成に成功した。合成直後のポリマー粉末は結晶性を有しており、各ポリマーのクロロホルム溶液から $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ でゆっくり溶媒を蒸発させることによって最大で直径 $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球晶や微結晶が形成することを明らかにした。

第五章「DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーのダイナミクスと細孔特性」では、DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーが示す配座変換ダイナミクスの解明と、ダイナミクスに基づく物性として、細孔特性に関する構造物性相関について述べた。DACO 骨格の配座変換ダイナミクスを DFT 計算と NMR 測定から定量した結果、予想に反して、DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーが極めて高速なねじれ運動を示すことを見だし、ねじれ運動や環反転のダイナミクスが窒素原子上の置換基によって顕著に変化することを定量的に示した。DACO 骨格におけるねじれ運動の速度定数は窒素原子上の置換基によらず、屈曲運動の速度定数より大きいものの、室温におけるその比率は置換基がメチル基もしくは水素原子のときに 10^5 程度であった。一方、置換基がアセチル基のときには 10^{14} を上回った。環反転の活性化エネルギーは、窒素原子上の置換基として水素原子を持つ場合に 36 kJ/mol である一方、アセチル基を持つ場合には 93 kJ/mol と顕著に高い値を示した。続いて、ダイナミクスが関係する物性としてポリマーの多孔性に着目した。所属研究室は、窒素ガスに対してマイクロ多孔性を示す TB 骨格含有ラダーポリマーを原料として合成した、 N -メチル DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーが非多孔性を示すことを明らかにしている。この非多孔性は DACO 骨格の動的な性質に起因すると考えられていた。第三章で新たに合成したポリマーについて多孔性を評価したところ、 N,N' -ジメチル DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーは同様に非多孔性であったものの、アシル基を持つ DACO 骨格含有ラダーポリマーでは、測定が可能であった 6 種類のうち 4 種類が窒素ガスに対してマイクロ多孔性を示すことを見いだした。窒素原子上に比較的単純な構造の置換基を持つ DACO 骨格含有ラダーポリマーと TB 骨格含有ラダーポリマーについて、それらのダイナミクスと細孔特性に着目すると、DACO 骨格の環反転ダイナミクスが遅いほど、固体構造における細孔直径と比表面積が増大することを明らかにした。これらの構造物性相関は、多孔性ポリマーの新たな設計指針になることが期待される。

第六章「外部刺激を用いたラダーポリマーのダイナミクスと構造の制御」では、ダイナミクスの変調を目的として、外部刺激を用いた分子構造とダイナミクスの制御に関する検討について述べた。はじめに、DACO 骨格が持つ窒素原子のルイス塩基性を利用して、ルイス酸や Brønsted 酸の作用により DACO 骨格のダイナミクスを制御する手法を開発した。*N*-メチル DACO 骨格を主鎖に持つポリマーや、そのモデル化合物に対してルイス酸としてジフェニルクロロボランを作用させると、DACO 骨格が TB 骨格のように振る舞い、DACO ユニットの環反転ダイナミクスが NMR タイムスケールより遅くなることを確認した。*N*-メチル DACO 骨格を持つ低分子化合物に対して種々の Brønsted 酸を作用させた場合には、酸の当量によってモノプロトン体やジプロトン体が系中で生成し、プロトン化の度合いの増大に従って環反転ダイナミクスが抑制されることを明らかにした。いずれの反応も可逆であり、酸を作用させた後、塩基として重曹を作用させることで原料を回収できることを示した。さらに、光応答性ユニットであるジアリールエテン (DAE) 骨格をステップラダーポリマーの主鎖に導入することで、光照射により可逆にラダー化 (閉環) / 非ラダー化 (開環) するポリマーを開発した。合成したポリマーはほとんど無色であるが、溶液中もしくは固体状態において光照射により閉環体を形成すると紫色を呈する。ポリマーのトルエン溶液に対して 360 nm の光を照射すると、速やかに閉環体が形成し、光定常状態において最大 10% 程度のモノマーユニットが閉環体となる。続けて 480 nm の光を照射すると、閉環体は開環体へと速やかに変化する。吸光度に基づき異性化の繰り返し耐久性を評価したところ、異性化に由来する吸光度の変化量が 95% となる点は 8.1 サイクルの時点であった。閉環反応の効率を上げるためには異性化に用いる光の波長が重要である。ジクロロメタン溶液中において 254 nm の光を照射すると、光定常状態において最大 20% 程度のモノマーユニットが閉環体となる。本ポリマーはラダー構造の割合に基づく溶液物性や多孔性に興味を持たれるが、物性を明らかにするためには、より高いラダー化率を実現する必要がある。その実現には、DAE 骨格のメチル基の代わりにメトキシ基を導入する、もしくは、ラダー構造を形成するモノマーと DAE 構造を持つモノマーとのコポリマーを開発する戦略が有効であると考えられる。

第七章「総括」では、本博士論文を総括した。本研究は、動的な骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成法を開発し、基礎物性およびダイナミクスと多孔性に関する構造物性相関を明らかにしたものであり、得られた成果は動的な主鎖から構成される新しいタイプのラダーポリマーを開発するための有益な知見を与え、ひいては高分子化学の分野の発展に寄与するものである。