

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	井上恵希		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 福島孝典
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) 庄子良晃

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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) 骨格を主鎖とする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。本結果は、CO₂ 分離膜として利用される TB 骨格含有ラダーポリマーが持つ TB 骨格の一部を 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'*-ジアシル 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。開発した合成法を基に、第四章と第五章に取り組んだ。

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について述べた。種々モノマーを用いた検討の結果、モノマーとして C_{2v} もしくは C_{2h} 対称性を有するジベンゾ[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'*-ジアシル DACO 骨格含有ラダーポリマーの合成に成功した。さらに、各ポリマーのクロロホルム溶液から球晶と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明らかにした。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結果について述べた。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。さらに、光応答性ユニットであるジアリールエテン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。

第七章「総括」では、本博士論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	井上恵希		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	福島孝典	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	庄子良晃	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Ladder polymers are expected to exhibit characteristic dynamics based on the limited dihedral angles between the monomer units, in comparison to single-stranded polymers. However, as previously reported ladder polymers mostly consist of a rigid main-chain, the properties of conformationally flexible dynamic ladder polymers remain almost unexplored due to the limited examples of their successful synthesis. Moreover, existing examples of dynamic ladder polymers feature irregular main-chains. Our group has recently reported a synthetic method to construct diazacyclooctane (DACO)-containing dynamic ladder polymers using Tröger's base (TB)-containing rigid ladder polymers as a precursor. These polymers were found to be nonporous, most likely as a result of the dynamic properties of the DACO units. The author expected that structural modulations of the DACO units may lead to unique dynamics-dependent properties. This doctoral thesis consists of seven chapters and describes the synthesis, dynamics control, and structure-porous property relationships of new dynamic ladder polymers.

In Chapter 1, the background and a brief summary of the present study are described. Chapter 2 focuses on the synthesis and properties of new TB/DACO hybrid ladder polymers. The effects of DACO content and main-chain dynamics on the solid-state properties of the polymers, in terms of specific surface area and CO₂/N₂ adsorption selectivity, are discussed. Chapter 3 describes the synthetic methods for symmetrical DACO-containing ladder polymers toward the development of dynamic ladder polymers with a regular main-chain structure. The investigation of structure-porous property relationships of the resultant polymers is detailed later. Chapter 4 focuses on the synthesis of dynamic ladder polymers with a regular main-chain structure, which has been achieved using C_{2v} or C_{2h} symmetric dibenzo[18]crown-6-diamine derivatives as a monomer. Interesting crystallization behavior observed for the resulting polymers is also described. Chapter 5 details the conformational dynamics of the DACO-containing ladder polymers. The structure-porous property relationships of the polymers are also discussed in relation to the conformational dynamics. Chapter 6 describes the conformational behavior of the DACO-containing ladder polymers in the presence of Lewis or Brønsted acids. This chapter also describes the synthesis of a ladder polymer that contains photochromic dithienyl ethene units, aiming to develop a photoresponsive ladder polymer, which may allow for the modulation of main-chain dynamics. In Chapter 7, the conclusive remarks obtained through the present doctoral study are provided.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).