

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	井上 恵希	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	福島 孝典	教授	審査員	庄子 良晃	准教授
	審査員	大塚 英幸	教授			
		佐藤 浩太郎	教授			
	稲木 信介	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は、「動的な骨格を主鎖に持つラダーポリマーの合成と性質」と題し、日本語で書かれ、全 7 章から構成されている。動的な骨格を主鎖に持つラダーポリマーは一本鎖ポリマーと異なり、モノマーユニット間の二面角変化が制限された特徴的なコンホメーション挙動と、そのダイナミクスに基づく物性を示すことが期待される。本研究では、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、ラダーポリマーの構造とダイナミクスの相関を明らかにするとともに、凝集状態における細孔特性について、ポリマー主鎖の構成ユニットのダイナミクスの観点から検討した結果がまとめられている。

第 1 章「序論」では、過去に報告されたラダーポリマーについて、主鎖の剛直性と動的特性に着目して、分子構造と合成法、性質を概説し、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 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、ジアザシクロオクタン (DACO) 骨格の動的な性質と化学的な性質がラダーポリマーの物性に与える影響を明らかにすることを目的とし、Tröger's base (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が述べられている。合成したポリマーの凝集状態において、DACO 骨格含有量が增大すると、比表面積が減少し、CO₂/N₂ 吸着選択性が增大することを明らかにしている。これらの結果より、CO₂ 分離膜として利用される TB 骨格含有ラダーポリマーにおいて、TB 骨格の一部を DACO 骨格へと変換することによって、CO₂ 透過選択性が增大することが期待される。

第 3 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、構造規則的なラダーポリマーの合成を通じた構造-物性相関の解明に向けて、構造対称な DACO 骨格を主鎖に有するラダーポリマーの合成法の開発について述べている。TB 骨格を主鎖に有するラダーポリマーを原料として用いた種々の検討により、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 骨格の合成法の開発を達成している。合成された一連のポリマーは、第 4 章における規則的な主鎖を持つラダーポリマーの開発、および第 5 章におけるダイナミクスと細孔特性の検討に用いられている。

第 4 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、前例のない、動的かつ構造規則的な主鎖を持つラダーポリマーの合成と結晶化挙動について述べている。面対称性を持つ C_{2v} もしくは C_{2h} 対称の *cis*-もしくは *trans*-ジベンゾ[18]クラウン-6-ジアミンをモノマーとして用い合成した TB 骨格含有ラダーポリマーを原料として、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ている。さらに、合成したポリマーが球晶や微結晶を形成することを明らかにし、構造規則的な動的ラダーポリマーが、特異な集合構造形成を示す可能性を示している。

第 5 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 骨格を主鎖に有するラダーポリマーの配座変換ダイナミクスの解析と、細孔特性に関連した構造-物性相関について述べている。実験的手法と計算化学的手法から DACO 骨格の配座変換ダイナミクスを評価した結果、DACO 骨格を主鎖に有するラダーポリマーが高速なねじれ運動を示すことを見だし、ねじれ運動や DACO 骨格の環反転ダイナミクスが DACO 骨格の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議論している。さらに、DACO 骨格の環反転ダイナミクスが遅いほど、凝集状態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ている。これらの結果は、DACO 骨格の環反転ダイナミクス制御に基づく分離材料を設計する上で有用な知見を提供するものと考えられる。

第 6 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、ラダーポリマーのダイナミクスの制御を目的とし、外部刺激により主鎖構造を制御する検討について述べている。DACO 骨格を主鎖に持つラダーポリマーに対してルイス酸や Brønsted 酸を作用させることにより、DACO 骨格の構造とダイナミクスを制御する手法を開発している。さらに光応答性のジアリールエテン骨格を主鎖に有するステップラダーポリマーを開発し、開発したポリマーが照射により可逆にラダー化 (閉環) / 非ラダー化 (開環) することを明らかにしている。

第 7 章「総括」では、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、本研究では、動的な骨格を主鎖に有するラダーポリマーの合成手法を開発し、得られた新規ポリマーの構造と結晶化挙動、ダイナミクス、細孔特性を明らかにするとともに、細孔特性に関連した構造-物性相関を明らかにした。本研究は、動的な骨格を主鎖に有するラダーポリマーが示す基礎的な性質の解明を通じて、多孔性材料としての応用展開の可能性を示すものであり、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。