



Title	多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	阿南, 静佳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13664号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74104
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shizuka_Anan_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 阿南 静佳

審査担当者	主査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	村越 敬
	副査	助教	小門 憲太

学 位 論 文 題 名

多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用

ポリマーはそれを構成するモノマーの化学構造だけではなく、重合度やポリマーの構造が性質に大きく影響を与えるため、ポリマーの重合度および構造制御の新たな手法の開発は高分子化学において重要な課題である。

本論文では、二種類のモノマーの A-A/ B-B 型の逐次重合において、一方のモノマーを固定し、他方のモノマーを運動可能な状態で重合を行っている。一方のモノマーを金属-有機構造体 (MOF) の有機配位子として固定し、他方のモノマーを細孔の内部で反応させることで、目的とする系を構築している。この系は、モノマーの運動性が制限されることで、直鎖状ポリマーの重合度および高分子ゲルの網目構造の制御に成功している。本論文は全七章から構成されており、第一章では、多孔性結晶である MOF と MOF の事後修飾反応について概観し、従来の溶液中での逐次重合および結晶重合と本研究を比較することで、本研究の位置づけを明らかにするとともに、研究の新規性が述べられている。第二章及び三章では、高分子合成への応用を目指し、反応点を 2 点有する有機配位子に対し、反応点を 1 点有する分子を用いて事後修飾反応として用いる有機反応を検討している。さらに、第四章から六章では、反応点を 2 点有する分子の事後修飾反応により、直鎖状ポリマーおよび高分子ゲルの合成を行っている。

第二章では、反応点としてヒドロキシメチル基を 2 つ有する UiO-68 型の MOF に対し、イソ（チオ）シアネートを 1 点有する分子を用いて、ウレタン化による事後修飾反応の検討を行っている。有機スズ触媒もしくは第三級アミン触媒を用いることで、最大で 70 % 第三章では、ヒドロキシ基もしくはアジド基有する MgIRMOF-74-III 類似体を新規に合成し、アジド-アルキンクリック反応による事後修飾反応を行っている。アクリル酸プロパルギルの事後修飾を検討しており、多孔性を維持したまま事後修飾反応の進行に成功している。配位子同士の重合への展開が期待される。

第四章では、有機配位子として MOF 中に固定したジアジドモノマーと外部から導入した二官能性アセチレンモノマー間の A-A/B-B 型の逐次重合により、直鎖状ポリマーを合成し、その重合機構を明らかにしている。得られるポリマーの重合度が転化率の増加とともに特定の値に収束し、その値は MOF の結晶構造に依存することを実験およびモンテカルロシミュレーションより見出している。ポリマーが固定されたまま重合が進行するため、末端同士の反応が生じにくくなり、溶液重合では不可避免的に生じる環状ポリマーの生成が抑制されることも見出している。モノマーの固定による逐次重合の新しい制御法として非常に有用であり、高く評価できる。

第五章では、反応点を 2 点有する有機配位子をモノマーとして、4 点有する有機配位子を架橋剤として、結晶構造が既知である MOF 中に導入し、重合を行うことで、高分子ゲルの網目構造制御を行っている。架橋剤の割合を変化させることで、ゲル化点およびゲル分率を実験・シミュレーションの両方から求めており、両者がよく一致したことから、高分子網目構造の予測までも可能であることが示唆された。MOF 中に固定された有機配位子を格子点としてとらえ、パーコレーションの状況を実現することで、高分子網目構造の制御を行うという新しい発想であり、高く評価できる。

第六章では、第四章の手法により合成した直鎖状ポリマーを用いて、再度金属イオンを配位させることで、高分子-MOF 複合体の再構築に成功している。元の MOF とは大きく異なり、直径数 μm の球状構造体を得られたが、結晶構造は同じであり、MOF の形状の制御法として有用であり、評価できる。

第七章では、本論文で焦点を当てた MOF の事後修飾反応と、固定したモノマーと非固定のモノマー間の A-A/B-B 型逐次重合反応について、再度整理されている。

これを要するに、著者は、それぞれのモノマーの反応相手が決定しているかどうか、が重合の制御において重要な因子であることを明らかにし、新たな重合制御法を示したという点で、高分子化学に対して貢献するところの大なるものがある。

よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。