HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用［全文の要約］
Author(s)	阿南, 静佳
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/74110
Type	doctoral thesis
File Information	Shizuka_Anan_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏　名　阿南　静佳

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。

本研究では、A-A/B-B モノマーの逐次重合において、A-A モノマーを固定し、B-B モノマーを非固定の状態で重合を行うことで、従来の溶液重合とも固相重合とも異なる環境下での重合を行い、直鎖状ポリマーの重合度および高分子網目ゲルの網目構造の制御を行った。A-A モノマーは、金属－有機構造体 (MOF) の有機配位子として、結晶中に固定した。MOF は多孔性結晶であるため、分子を結晶の内部に取り込むことが可能である。反応点を有する分子を取り込むことで、結晶の細孔中へ化学反応により修飾可能であり、これは事後修飾反応と呼ばれる。A-A モノマーから構成された MOF を B-B モノマー溶液に浸漬することで、固定された A-A モノマーと運動可能な B-B モノマーの重合系を実現した。

本論文は第一章の緒言および第七章の結言を含む七つの章で構成される。第一章では、多孔性結晶である MOF について概説し、MOF の事後修飾と MOF 中での高分子の合成方法に関する研究をまとめ、従来の結晶を用いた重合制御法と本研究とを比較し、本研究の位置づけを明らかにした。第二章および第三章では、高分子合成への応用を目指し、まず反応点を 1 点有する分子を用いて MOF への事後修飾反応の開発を行った。さらに、第四章から第六章では、反応点を 2 点有する分子を用いた事後修飾反応により、MOF 中での直鎖状高分子および三次元網目高分子の合成を行った。

第二章では、反応点としてヒドロキシメチル基を 2 点有する新規の配位子から合成した 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を検討した (図 1)。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%の転化率で（チオ）ウレタン化が達成されたことから、(チオ）ウレタン化による MOF への事後修飾が可能であることが明らかとなった。

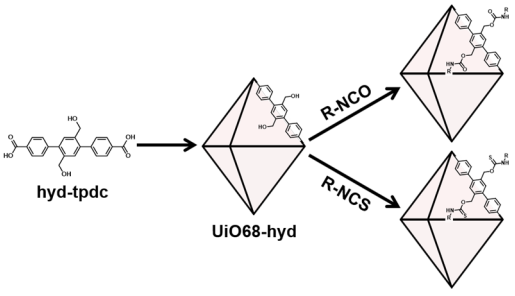

図 1. ヒドロキシメチル基を有する MOF に対するウレタン化反応による事後修飾.

第三章では、ヒドロキシ基またはアジド基を有する新たな配位子を用いて、MgIRMOF-74-III 類似体を合成し、アジド－アルキンクリック反応による修飾を行った。アジド基を有する結晶中に、アクリル酸プロパルギルを結晶中に修飾したところ、BET 表面積および細孔径は小さくなったものの、修飾後も多孔性を維持していることが明らかとなり、新しい重合系への展開が期待される。

第四章では、固定した A-A モノマーと結晶の外部から導入した非固定の B-B モノマーの重合を行うことで、MOF 中で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た (図 2)。本重合系では、反応時間とともに重合度が特定の値に収束し、その値は A-A モノマーの配列、すなわち用いる結晶の結晶構造に依存して変化することが、実験およびモンテカルロシミュレーションより明らかとなった。さらに、シミュレーションより、本重合法では重合中もポリマーが固定されているため、分子内環化が生じにくく、溶液中では不可避的に生じる環状ポリマーの生成が抑制されていることが示唆された。

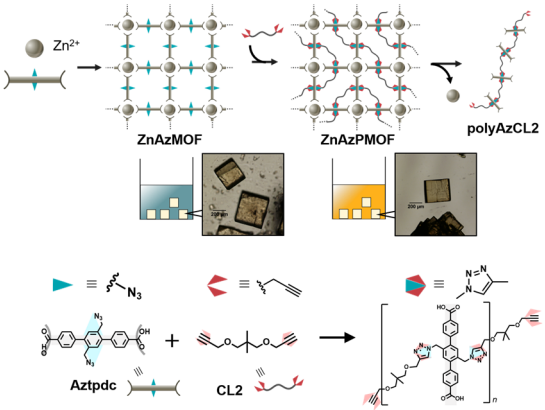

図 2. 二官能性のモノマーの MOF 中への固定と、外部から導入した二官能性モノマーによる重合による直鎖状ポリマーの合成.

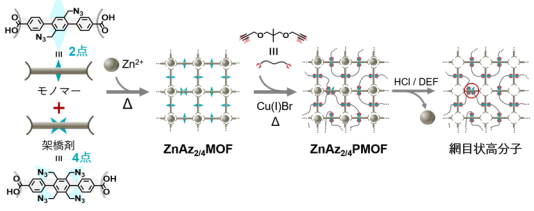

図 3. 架橋剤を導入した MOF (**ZnAz$_{2/4}$MOF**) の合成とその重合による三次元高分子網目構造の合成スキーム.

第五章では、MOF の事後修飾反応を用いて高分子網目構造の制御を行った。二官能性 (A-A モノマー) および四官能性の有機配位子 (架橋剤) を MOF 中に固定した後、結晶の外部から導入した二官能性の分子 (B-B モノマー) と反応させることで、高分子網目構造を作製した (図 3)。MOF 中に含まれる架橋剤の割合 (r_4) は仕込み比によって調節可能であり、$r_4 \geq 7\%$の時に結晶全体でゲル化が生じた。また、一部の座標において結合可能な最大数を 2 または 4 に固定したパーコレーションシミュレーションを行ったところ、ゲル化に必要な r_4 の臨界値とゲル分率が実測値とよく一致したことから、本手法によりゲル中の高分子網目構造が制御可能であることが示唆された。

第六章では、第二章の手法により合成した高分子を用いて、再度金属イオンを配位させることで、高分子－MOF 複合体 (**ZnrePMOF**) を合成した。**ZnrePMOF** は一辺が数百 μm の直方体形状である元の MOF と同一の結晶構造であるが、マクロな形状は大きく異なり、数 μm の球状構造体が得られた。これまでに、球状で結晶構造を有する MOF の合成は報告がなく、本手法は MOF の形状制御法としても有用であると考えられる。

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、再度整理した。溶液中ではすべてのモノマーが運動可能であるため、反応性に違いがなければ、あるモノマーの反応相手は無数に存在する。特に、モノマーとポリマーの反応性に差が小さい逐次重合においては、あるモノマーがどのモノマーあるいはポリマーと反応するかを制限できない。他方、包接重合やトポケミカル重合などの固相重合では、反応に関わる全てのモノマーが固定された状態で重合が進行する。固定されたモノマー同士の反応では、互いの反応点が近傍に存在するモノマーのみ反応可能であるため、反応相手は一意に決定する。本研究より、重合反応において反応する相手が決定しているかどうかという点において、溶液重合と結晶重合の間に位置する本重合法では、直鎖状ポリマーにおいては重合度がある特定の値に収束すること、シミュレーションを用いて直鎖状ポリマーおよび三次元網目高分子の構造を予測可能であることを明らかにした。