

京都大学	博士（工学）	氏名	楊井 伸浩
論文題目	Controlling Polymer Properties in Coordination Nanospaces （金属錯体ナノ空間を用いた高分子物性制御）		
（論文内容の要旨）			
本論文は、精密に制御された多孔性金属錯体のナノ空間を用いることで、高分子の集合構造と物性の制御を行うことを目標に研究した結果をまとめたものであり、序論および本論 9 章から構成される。第 1 章、第 2 章では多孔性金属錯体をテンプレートとして用い、高分子の合成、単離により高分子鎖の配列制御を行う新しい方法論を示した。第 3 章から第 7 章では、金属錯体ナノ空間に高分子を拘束することにより、高分子鎖の本数や環境の分子レベル制御を行い、高分子集合体の特異的な熱転移や運動性、相分離といった挙動を明らかにした。第 8 章、第 9 章では、金属錯体骨格の構造柔軟性を利用し、ホストの骨格構造とゲストの構造が協同的に変化するを示し、刺激応答性材料を構築する新たな手法を提案した。以下にその概要を示す。			
第 1 章では、Fe(III)サイトを有する二次元層状金属錯体の層間において、ピロールの酸化重合を行った。得られた複合体が、金属錯体と高分子が交互積層した構造を有することを明らかにし、ポリピロールを二次元空間内に配向させることに成功した。複合体から単離されたポリピロールは、芳香環同士がスタックした構造を有し、プレート状であり、プレートに水平な方向に高い電導度の異方性を示した。これは層状化合物を鋳型に用いることで、分子レベルで高分子の配向を制御することに成功した初めての例であり、新たな配向制御法として大きな意義を有するものであると考えられる。			
第 2 章では高分子の三次元的な配向制御を行った。三次元的に連結した細孔を有する多孔性金属錯体の細孔中でピロールの触媒的酸化重合を行い、金属錯体と高分子が分子レベルで相互貫入したナノ複合体の合成に成功した。複合体から単離したポリピロールは顕著なガス吸着特性を示し、三次元的な高分子の配列制御により、多孔性高分子材料の構築に成功した。また、単離する際に用いる塩基の種類により、得られる高分子が示すガス吸着量が変化することを見出した。			
第 3 章では、サブナノメートルサイズの空間に閉じ込められた高分子の熱転移挙動を初めて観測し、細孔サイズや環境による熱転移温度の制御を行った。一次元チャンネル型細孔中にポリエチレングリコール(PEG)を導入した。細孔中における PEG の熱転移を観測し、その熱転移が PEG の凝集、分散によりおきるという描像を得た。細孔のサイズや環境を変えることで熱転移温度を大きく変化させることができ、ホスト－ゲスト間、ゲスト－ゲスト間相互作用の制御により、自在に熱転移挙動を制御可能であることを示した。また細孔中の転移点の分子量依存性において、分子量が大きくなるほど転移温度が低くなるという傾向を見出した。これは通常とは逆の傾向であり、サブナノ細孔を用いることで特異な物性を発現できることを示した。			
第 4 章では、第 3 章で得られた細孔中での PEG の運動性に関する知見を利用し、細孔中における Li イオンの高い運動性を得ることに成功した。PEG と Li 塩を同時に細孔中に導入し、細孔中においても PEG と Li イオンが錯形成できることを示した。さらに、非常に小さな細孔中であるにもかかわらず			

らず、既存の Li 伝導体と同程度の高い Li イオンの運動性を示すことを明らかにした。これは固体中であるにもかかわらず、イオンを液体状態のように動かすための設計指針を与えると考えられる。

第 5 章では、第 3 章で明らかにした細孔中でのゲストの熱転移を利用し、バルク状態では混ざらない二種類のゲスト（PEG と長鎖アルカン）の細孔中における相分離挙動について知見を得た。PEG とアルカンが互いの熱転移挙動に影響を及ぼし合うことから、細孔中で共存し、ドメインを互いに分断し合った相分離状態を形成することを見出した。更に、PEG とアルカンの混合比を変化させたところ、それぞれの熱転移挙動は徐々に変化し、段階的なドメインの分断を引き起こすことに成功した。

第 6 章では、多孔性金属錯体の細孔表面に存在する塩基性点を利用することで、フッ化ビニリデンオリゴマー（*o*-VDF）の末端官能基化に成功した。錯体骨格中のカルボキシル基が塩基として働くことで、ゲストである *o*-VDF の末端の脱ハロゲン化水素反応により末端アルケンを効率よく生成することができた。

第 7 章では、多孔性金属錯体の細孔中に、誘電特性を有する *o*-VDF を導入し、その挙動を調べた。得られた複合体は、*o*-VDF の局所的な運動とセグメント運動に帰属される二つの誘電緩和を示した。バルクの *o*-VDF は結晶性であり、このような緩和挙動は観測されないことから、ナノ細孔中に閉じ込めることで *o*-VDF の結晶化を抑制し、特異な運動状態を達成しうることが明らかとなった。

第 8 章では、柔軟な多孔性金属錯体の細孔中にアゾベンゼンを導入し、その光異性化挙動を検討した。アゾベンゼンが細孔中においてトランス体からシス体へと異性化することにより、ホストの構造も変化することが分かった。また、得られたシス体は細孔中で安定に存在するが、加熱により再びトランス体へと異性化し、ホスト骨格も同時に変化することを確認した。このホストとゲストが連動して構造変化することを利用し、外部刺激によって窒素の吸着量を大きく変化させることに成功した。ホストとゲストの構造連動は、外部刺激により吸着挙動を変化させる新たな設計指針となると考えられる。

第 9 章では、柔軟な多孔性金属錯体の構造変化を動的な細孔環境と捉え、細孔中にとりこんだゲストの動的な機能制御を行った。ポリフェニレンビニレンのユニット単位である蛍光性のジスチルルベンゼンを、柔軟な多孔性金属錯体の細孔中に導入した。溶媒やガスの吸着によりホストの構造が変化し、それに伴ってジスチルルベンゼンの構造も変化することを見出した。溶媒分子やガスの圧力がある値になると、ホストとジスチルルベンゼンの構造が変化し、ジスチルルベンゼンの蛍光が大きく変化した。このシステムを用いることで、これまで多孔性金属錯体や蛍光分子のみでは困難であった、二酸化炭素の吸着による蛍光スイッチングも達成できることから、新たな刺激応答性材料の設計指針を提示することができた。

(論文審査の結果の要旨)

ナノ空間に拘束された高分子の物性は、ナノレベルでの輸送、成形、回路形成に重要な知見を与えるため、様々な高分子ナノ材料を用いて精力的に研究が行われている。本論文は、多孔性金属錯体の規則性ナノ空間を利用した、高分子の精密集積制御及びその物性制御について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 二次元、三次元の空間を有する錯体骨格を重合反応場として用いることで、ポリピロールの配列制御を行った。重合後、高分子を単離することにより、異方的な電導度や多孔性を有する高分子を合成できることを示し、多孔性金属錯体をテンプレートとして用いる新たな手法を提案した。

(2) 多孔性金属錯体のナノ空間に取り込まれた高分子が示す熱転移の観測に成功した。これは数ナノメートル以下の空間に拘束された高分子の熱転移を観測した初めての例である。この熱転移が高分子鎖の凝集、分散により引き起こされる一次転移であることを明らかにした。また細孔のサイズや表面環境を変化させて熱転移挙動を検討することで、ホスト-ゲスト間相互作用とゲスト-ゲスト間相互作用が熱転移挙動に大きな影響を及ぼすことを示した。更に、二種類の高分子が細孔中で示す相分離挙動や、高分子の運動に伴うリチウムイオンの高い運動性を観測することに成功した。

(3) 多孔性金属錯体の骨格柔軟性を利用し、ゲストに対して動的な環境を与えることで、ゲストの状態や物性を動的に変換できることを示した。溶媒分子やガスを吸着することによりホストが構造変化し、それに伴ってゲストである蛍光性分子のコンホメーションが変化した。このホストとゲストの協同的な構造変化により、ゲストの蛍光が大きく変化することを見出した。ゲストの蛍光変化は溶媒やガスの特定圧力に応答することから、刺激応答性材料を構築する新たな手法を提案した。

以上本論文は、錯体ナノ空間を用いた高分子の集合状態と物性の制御を論じており、その成果は今後の材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成23年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。