

植村 卓史

京都大学 大学院工学研究科  
准教授

テーラーメイドナノ空間設計による高機能高分子材料の創製

## § 1. 研究実施体制

### (1)「植村」グループ

- ① 研究代表者:植村 卓史 (京都大学大学院工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ナノ空間材料のテーラーメイド合成と高分子材料への応用

### (2)「長岡」グループ

- ① 主たる共同研究者:長岡 正隆 (名古屋大学大学院情報学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・分子シミュレーションを用いたナノ空間内ゲスト分子の秩序構造解析

### (3)「水野」グループ

- ① 主たる共同研究者:水野 元博 (金沢大学理工研究域、教授)
- ② 研究項目
  - ・固体 NMR を用いたナノ空間内ゲスト分子のダイナミクス解析

## § 2. 研究実施の概要

### 植村グループの研究成果

一般に、ジエンモノマーのラジカル環化重合を行うと、分子内環化反応の他に、高分子間での架橋反応も同時に進行し、溶解性の乏しい高分子を生成してしまう。このようなモノマーの環化重合を精密に制御し、環状構造に富む高分子を合成できれば、溶解性、骨格剛直性、熱安定性に優れた高分子材料の開発が可能になる。本研究では、多孔性金属錯体(MOF)が有する一次元細孔内で1,6-ジエンモノマーのラジカル環化重合を行うことで、架橋反応の完全な抑制を行い、通常法では困難な主鎖骨格中に100%環状構造を有する可溶性高分子の合成を目指した。

ここでは、モノマーとして、dimethyl 2,2'-[oxybis(methylene)]diacrylate (DOMD)を選択し、 $[\text{Cu}(\text{L})(\text{triethylenediamine})_{0.5}]_n$  (L = 種々の terephthalates)の細孔を用いて、重合反応の制御を試みた。これらの MOF の一次元細孔内に DOMD と重合開始剤の導入後、窒素雰囲気下 70 °C でラジカル環化重合を行った。重合後、キレート剤水溶液で処理することにより MOF を壊し、複合体から単離して高分子(PDOMD)を単離した。この系では L が 1,1'-biphenyl-4,4'-carboxylate の MOF(細孔サイズ=10.8 Å)を使うと、架橋した不溶性高分子を生成してしまうが、L が terephthalate の場合(細孔サイズ=7.5 Å)、得られた PDOMD は種々の有機溶媒に完全に溶解し、架橋していないことが示唆された。そこで <sup>1</sup>H NMR 測定を行うと、得られた PDOMD は枝分かれ構造のない、六員環構造のみで構成された高分子であることが確認された。また、<sup>13</sup>C NMR により、単離した PDOMD の立体規則性は、溶液中(ベンゼン)での重合により得られたものより *meso-trans* 構造の割合が高くなっていることが示唆された。これらの結果から、適切な細孔サイズを持つ MOF の選択をすることで、通常は架橋して構造制御が困難なジエンモノマーの環化重合の精密制御が可能であることが示された。

### 長岡グループの研究成果

MOF 細孔内に閉じ込められた高分子は、特異的な熱力学的挙動を示すことがわかっている。このような特異的挙動を分子シミュレーションにより解析することを目的として、MOF 構成要素の一部を取り出したモデル系に対し密度汎関数計算を実行し、必要となる MOF 系の力場パラメータの作成を行った。一次元方向にまっすぐに伸びた筒状の細孔を示す MOF において、細孔内にポリエチレングリコール(PEG)を封入し、300~450 K の温度範囲で分子動力学シミュレーションを実行したところ、PEG は高温であるほどまっすぐ伸びた構造を示し細孔全体に広がる一方、低温では折り畳んだ構造を示し PEG 同士が凝集する傾向が得られた。さらに、PEG は筒状の細孔内を拡散するだけでなく、細孔を区切る狭い隙間を通して隣の細孔に移動する結果が得られた。これは、MOF 細孔内に取り込まれた PEG の拡散挙動は当初想定していたほど異方的でなく、容易に細孔間も拡散可能であることを意味する。

### 水野グループの研究成果

MOF の細孔内のモノマー分子や高分子を詳細に解析できるようにするため、現有の固体 NMR

装置に窒素ガス製造装置を取り付け、温度変化用の窒素ガスを絶えず供給することで低温及び高温の長時間測定ができるようにした。また、分子やイオンの拡散速度の測定に用いる磁場勾配 NMR 装置の最大磁場勾配強度を 30 Gauss/cm から 90 Gauss/cm まで上げ、細孔内の遅い分子拡散も測定できるようにした。今後、分子の運動や配向の均一性の詳細解析が極めて重要になるため、分子運動解析のための重水素 NMR スペクトルのシミュレーションプログラムを改良した。分子の回転運動の角度に大きな分布が存在する場合、重水素 NMR スペクトルのシミュレーションからその分布状態を詳細に解析できるようにした。さらに、分子がある方向に配向している場合、その配向度を解析できるようにした。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国内)

なし

##### 論文詳細情報(国際)

1 Takashi Uemura, "Supramolecular Approach toward Ordered Polymer Materials",  
Chem. Eur. J, vol. 20, No. 6, pp.1482-1489, 2014 (DOI:10.1002/chem.201303949)

多孔性金属錯体や他のホスト化合物を用いることで、超分子的に高分子を配向させる技術をまとめており、今後、多くの引用があることと期待される。

#### (3-2) 知財出願

① 平成 25 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)