

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
平成 25 年度採択研究代表者

H26 年度
実績報告書

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

ラジカル重合は簡便で、様々なビニルモノマーに適用できることから、工業的にも広く用いられている。しかし、ラジカル重合では、その成長ラジカルの反応性が非常に高いため、反応の制御が難しく、生成する高分子の一次構造を制御することは難しい。例えば、分子内に二か所以上のオレフィン部位を有するモノマーは反応位置の制御や架橋の抑制が難しく、その精密な重合法の開発が望まれている。我々は多孔性金属錯体(MOF)のナノ空間を重合反応場として利用することで、このようなジオレフィンモノマーの重合制御を行った。

通常、dimethyl 2,2-[oxybis(methylene)]diacrylate (DOMD)の重合では分子間反応も進行し、不溶性の架橋性ポリマーが生成してしまう。そこで、MOF が有する一次元細孔(7.5×7.5Å²)内でDOMD のラジカル重合を行った(Figure 1)。重合後の複合体をキレート水溶液で処理することによりPDOMDを単離した。得られたPDOMDは種々の有機溶媒に完全に溶解し、架橋が抑制されていることが示唆された。さらに、得られた PDOMD の IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 測定を行ったところ、枝分かれ構造由来のピークは観察されず、架橋や枝分かれ構造のない六員環で構成されたポリマーであることが確認された(*Macromolecules* **2014**, *47*, 7321-7326)。

通常の溶液やバルク中で、2,3-dimethyl-1,3-butadiene は置換基の立体的効果や成長ラジカルのアリル共役効果のため、重合がほとんど起こらず、失活してしまう。最近、このモノマーを MOF の空間内で重合すると、高い転化率で高分子を与えることが分かってきた。配位子を変えることで、細孔の調整を行い、得られる高分子の一次構造制御を可能にした。また、重合のメカニズムを解析するため、成長ラジカルの ESR 測定を行うと、通常の溶液中の重合に比べ、10万倍程度高濃度でラジカルが存在することが分かり、細孔内で安定化されて失活しにくいことが分かった。

また、MOF から単離したポリスチレン、有機ケージ内のスチレン分子、一次元細孔内のポリチオフェンの運動性を固体重水素 NMR 法を用いて解析した。ポリスチレンについては、バルクの試料の測定も同時に行い、細孔内から単離された分子の特徴を調べた。有機ケージ内のスチレン分子については、異なる結晶化度を有する複数の試料の解析を行うことで、有機ホストの結晶性とスチレンの運動性の関係を明らかにした。

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昨年度開発した分子運動に分布がある場合の重水素 NMR スペクトルのシミュレーションプログラムを用い、プロトン伝導性 PVPA/イミダゾール複合体について、PVPA が創る空間内でのイミダゾールの運動性とプロトン伝導の関係性を解析し、学術誌 (*Macromolecules*, **2014**, *47*, 7469-7476)に発表した。

MOF 細孔内に閉じ込められた、あるいは細孔内で合成された高分子は、バルク相とは異なる特異的な性質を示すことが測定されている。MOF 細孔内高分子の物性および合成過程を分子シミュレーション手法により解析し、原子レベルからの理解を得ることを目指している。本年度は MOF 細

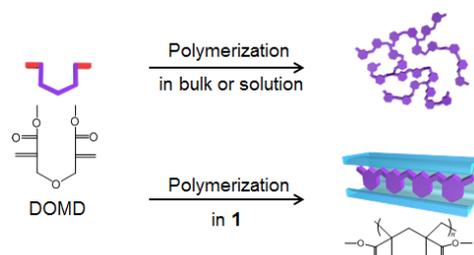


Figure 1. Schematic illustration of polymerization of DOMD.

孔内に封入された高分子が示す非等方的挙動を分子動力学シミュレーションにより解明した。また細孔内でのメタクリル酸 (MMA) ラジカル重合反応により得られるポリメタクリル酸メチル (PMMA) のタクティシティ (立体規則性) の解析を目的として、MOF 骨格の力場パラメータの決定に必要となる密度汎関数 (DFT) 計算を実行し、さらに、重合反応シミュレーション実行に必要な混合モンテカルロ / 分子動力学重合法プログラムの開発に着手した。