

Development of Chiral Polymer Frameworks with Large-area Three-dimensional Molecular Ordering

その他のタイトル	大面積で三次元的に分子配列した多孔性キラル高分子の開発
学位授与年月日	2016-05-19
URL	http://doi.org/10.15083/00075127

審査の結果の要旨

氏名 李 春姫

規則正しい配列構造を持つ多孔性材料は、人間が分子をハンドリングする上で、最も基本的かつ有用なツールであり、分子の貯蔵・分離・検出・配列・変換に関わる多彩な機能を発現する。その重要性を反映し、ゼオライトやメソ細孔シリカに関する研究がこの数十年間、盛んに行われてきた。特に最近では、空孔形状やサイズ的设计自由度が高い、配位高分子を使った多孔性材料 (metal-organic framework、MOF) に関する研究の進展が著しい。

ただし、多孔性材料に関する既往の研究では、空孔のマイクロ形状制御のみが目的となることがほとんどであった。一方で、これらの空孔をマクロサイズで一義的に配列させるための一般的な方法論は、現時点で存在しない。そのため、通常多孔性材料はランダムに配列した粉末として用いられることが常識となっている。ここでもし、空孔を一義的に配列した構造をマクロサイズまで連続させられるならば、その中で起こる分子レベルの諸現象は、高度に方向制御された均質な形で進行することになり、物質科学の新しい可能性を拓くことは必至である。本論文では、磁場に応答して配向する超分子液晶の系内重合を利用することで、 $>10\text{ cm}^2$ の大面積で一義的に配向し、なおかつ、従来の多孔性材料に欠落した要素 (加工性・柔軟性・共有結合性・キラリティー) を兼ね備えた、キラルポリマー格子の合成・構造解析・機能開拓について述べている。

序論では最初に、規則構造を持つ多孔性材料に関するこれまでの研究の歴史、および最近の研究の動向を概説している。空孔構築法によって分類 (ゼオライト・メソ細孔シリカ・MOF・包摂結晶・有機ゼオライトアナログ) するとともに、それぞれの長所・短所を述べている。特に、歴史的に重要な例を紹介し、それらの構造や機能を概説している。次いで、これらの中で最も新しい区分となる「超分子液晶の鋳型重合に基づく多孔性材料」について、液晶特有の性質である外場応答配向性の利用可能性を提起している。これまでに知られている液晶配向誘起法 (表面処理・せん断・電場・磁場・温度勾配・濃度勾配) を概説し、それぞれの長所・短所を比較した後、最も有効性が高いと考えられる磁場印加法について、過去の例・メカニズム・適応範囲を論じている。以上をふまえ、本論文における多孔性材料設計の基本概念を総括している。

第1章では、大面積配向したキラルポリマー格子の合成法ならびに構造解析について述べている。具体的には、重合官能基を持つカルボン酸と光学活性なアミンとの塩よりなる超分子液晶を、磁場中にてフィルム成形することにより、 $>10\text{ cm}^2$ の大面積で一義的に配向した液晶フィルムを得た。この液晶フィルムに放射線を照射することで、カルボン酸に導入した重合官能基は定量的に進行し、不溶不融の自立性フィルムが得られる。次いで、このポリマーフィルムを様々な分析法（偏光顕微鏡・赤外吸収・シンクロトロン X 線回折）により解析したところ、分子レベルで精密制御された集合構造が一義的に配列し、材料全体に連続していることが分かった。特に、X 線単結晶構造解析と類似の方法でこのフィルムを解析したところ、空間群 $P6_122$ の六方格子の存在が明らかとなった。その中では、カルボン酸が 6 回軸に沿って集積した二重らせん構造を取り、二重らせんが作るチャンネル中には、アミンがやはり二重らせんに沿って配列する。

第2章では、得られたキラルポリマー格子の多孔性材料としての応用について述べている。このポリマーフィルム中では、カルボン酸のみが共有結合で連結されているため、温和な条件にてアミンが抽出除去される。生成するらせん状の空孔チャンネルには、フリーのカルボン酸が高密度で配置されており、有機・無機を問わず、様々な塩基性・カチオン性のゲストが効率よく取り込まれる。一連の操作の後、大面積での配向ならびに空間群 $P6_122$ の六方格子構造が維持されていることを、第一章と同じ手法により確認した。次いで、得られたキラルポリマー格子の非線形光学材料としての応用を検討している。代表的な非線形光学性色素である *p*-ニトロアニリン誘導体をらせん状チャンネルに導入した。ここに 400 nm のレーザーを照射したところ、極めて効率の良い 2 次非線形光学効果 (SHG) が確認された。円偏光を照射した場合、その掌性に応じて SHG 信号強度が異なるため、この信号が構造欠陥によるものではなく、*p*-ニトロアニリン誘導体のらせん構造に由来することは明らかである。また、大面積での一義配向のために、SHG 信号のコヒーレンス性が促進される。その結果、ランダム配向した同様のフィルムに比べ、出力される SHG 信号強度は 7~10 倍高い。

以上、本論文では、古典的な液晶加工法 2 種（磁場配向ならびに系内重合）の組み合わせにより、 $>10\text{ cm}^2$ の大面積で一義的に配向し、なおかつ従来の多孔性材料に欠落した要素（加工性・柔軟性・共有結合性・キラリティー）を兼ね備えたキラルポリマー格子の開発に成功した。このチャンネルには様々な化学種が導入可能であり、これらに関わる分子レベルでの諸現象が高いコヒーレンス性を持って進行することを考えると、その応用範囲は非線形光学効果に留まらず、今後の物質科学に少なからぬ波及効果をもたらすと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。