

研究終了報告書

「トポロジー精密制御による革新的ネットワーク高分子材料の創出」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：小門 憲太

1. 研究のねらい

本研究では、有機の原子団を構成成分として共有結合によって架橋し、ネットワーク構造のトポロジーを精密に制御したネットワーク高分子の構築を目的とする。具体的には、有機分子の官能基間の3次元あるいは2次元での架橋反応を制御し、繰り返し単位の化学構造を精密に制御したさまざまなトポロジーを有するネットワーク高分子(トポロジー精密制御ネットワーク高分子)の合成を指向し、分子レベルでの配列制御が可能な多孔性結晶を用い、その構成成分を架橋することによってトポロジー精密制御ネットワーク高分子を得る。結晶での分子配列の設計から得られるネットワーク高分子のトポロジーを精密に制御することが可能であると考えている。得られるネットワーク高分子の構造と力学特性・導電性・熱伝導性などの諸物性との相関を明らかにする。本研究を通じて、これまでは不可能であった高密度な有機高分子材料の開発や異方的有機材料の開発が可能になると考えられる。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究を通じて実施した研究は大まかに分類すると、①トポロジー精密制御ネットワーク高分子の合成に関する研究、②多孔性結晶の表面修飾に関する研究、③外部刺激応答性部位の開発に関する研究、の3つに大別することができる。

①のトポロジー精密制御ネットワーク高分子の合成に関しては、現在2報の学術論文を投稿中である。

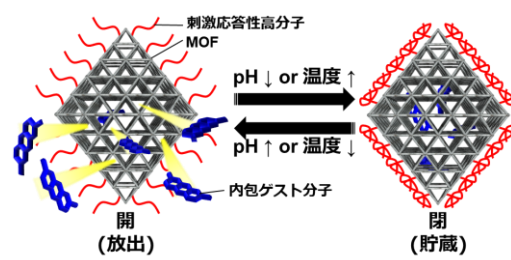
②の多孔性結晶の表面修飾に関しては、有機高分子の大きさとMOFの細孔の大きさを調節することで表面にのみ有機高分子を修飾可能であることを見出し、外部刺激応答性の有機高分子鎖を用いることで、MOF細孔内部に包接したゲスト分子を外部溶液の温度やpHなどを変化させることで容易に調節可能であった。また、MOF表面に有機高分子鎖を修飾することで他の高分子材料との相溶性が飛躍的に高まり、高分子膜中にMOFを間隙なく包埋することが可能となり、MOF細孔を利用したナノ濾過膜の創製にも成功した。

③の外部刺激応答性開発に関しては、光励起状態で大きな変形を示す分子に着目し、変形部位を共有結合によってトポロジカルにロックすることで溶液状態での発光強度を増大できることを見出した。また、新たな光励起変形分子として有機配位子として頻繁に用いられるホスフィンを発見し、光照射実験と量子化学計算によって光励起状態での傘反転挙動を突き止めた。

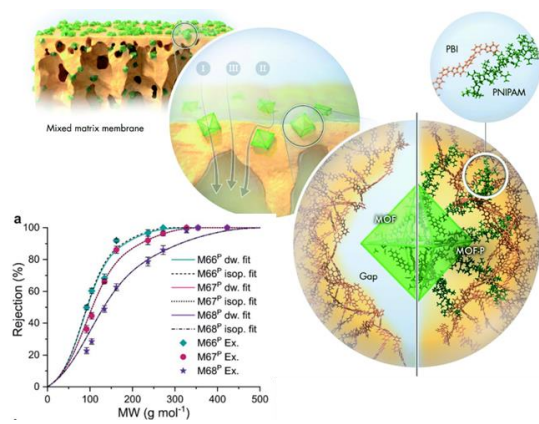
(2) 詳細

「多孔性結晶の表面修飾に関する研究」

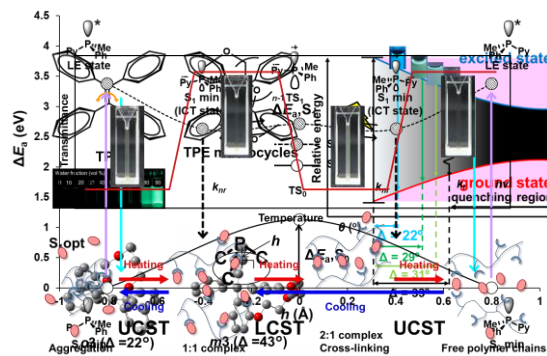
本研究においては精密ネットワーク高分子材料の原料として多孔性結晶である金属有機構造体(Metal-Organic Framework、MOF)を用いるが、MOFの表面に温度やpHなどの外部環境の変化で鎖が伸縮する刺激応答性高分子を修飾した材料の合成に取り組んだ。その結果、得られた刺激応答性高分子被覆MOFは内包したゲスト分子を外部刺激の変化に応じて放出できることが分かった。修飾した高分子は温度が高い環境、あるいはpHが低い環境では高分子が縮んだとなるものであり、高分子が縮んだ状態では内包したゲスト分子は放出されないが、温度を下げる、あるいはpHを上げるという操作を施して高分子鎖を伸ばしてやると速やかに内包したゲスト分子の放出を開始することが分かった。また、放出中に温度を上げる、あるいはpHを上げることで即座に放出を停止でき、再度温度を下げる、あるいはpHを下げることで放出を再開できるということも分かった。物質の輸送基材としての応用が期待される結果である。



MOFの表面修飾技術を利用して新しい概念の分離膜創製を行った。具体的には反応性官能基を持つMOFを作る際に用いる有機配位子の長さを変えることで異なる細孔サイズを持つMOFを作り分けた。このMOFに対し、水中での温度応答性を示すことで有名なポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)を末端修飾したものを作用させることで高分子グラフトMOFを作製した。これをポリベンズイミダゾール(PBI)と混和させることでMOFの細孔によって化合物が分離されるMOF-混合マトリックス膜(MOF-MMM)を作製したところ、MOFの細孔サイズの違いによって阻止率が変化することが明らかになった。



精密ネットワーク高分子材料の電解質ゲルとしての性質の向上を目指し、有機溶媒吸収性を示す親油性電解質ゲルの有機溶媒-水混合系における膨潤挙動の調査を行った。その結果、水や海水が共存する条件下においても親油性電解質ゲルは単相系と同程度の膨潤性能を示すことが明らかになった。また、イオン交換水と均一に混和するテトラヒドロフラン(THF)を用い、水-THF混合の単相系とした場合は膨潤性能が著しく低下したが、強電解質を逐次添加することでTHF相と水相が相分離される条件とした場合は、親油性電解質ゲルはTHFを吸収して高い膨潤能を回復することが明らかになった。海水からの油分回収などに有用な成果と考えられる。



「外部刺激応答性部位の開発に関する研究」
精密ネットワーク高分子材料の構成要素として用いた際に外部刺激に反応して変形する

駆動部となりうる分子ユニットについてのさまざまな検討を行った¹⁾。光刺激に応答する分子ユニットとして、凝集誘起型発光(AIE)特性を示す典型的な分子であるテトラフェニルエチレン(TPE)のベンゼン環同士をオリゴエチレングリコール鎖で束縛することで溶解状態でも強く発光するようになることが分かった。量子化学計算の結果、束縛によって励起状態での中心の二重結合の回転が抑制されることが示唆された。

また、新たなAIE特性分子ユニットとしてホスフィンを見出した²⁾。ホスフィンは励起状態において四面体反転を起こすことが量子化学計算によって示され、これを実証するためキラルホスフィン合成して照射実験を行ったところ、CDシグナルの速やかな消失が確認されたことから四面体反転が示唆された。

また、熱刺激に応答する分子ユニットとして、ゲスト分子と水素結合を形成できるTADDOL部位を有する高分子を合成した。この高分子溶液にゲスト分子を添加したところ、温度応答性を示し、ある特定のゲスト分子を添加した際は加熱に従って沈殿⇒溶解⇒沈殿⇒溶解(UCST型-LCST型-UCST型)の三重の温度応答性を示すことを見出した³⁾。

3. 今後の展開

本研究の成果を今後社会実装するために必要なことは、トポロジー精密制御ネットワーク高分子のネットワークの分子構造のバリエーションを増やすこと、トポロジー構造のバリエーションを増やすこと、結晶を三次元的に大きく成長させるか基板上で大面積に成長させることが必要であると考えられる。これらの達成には今後2~3年程度掛かると考えられるが、これらの課題が実現できれば、高分子のネットワーク構造が諸物性に与える影響などを詳細に調査することができ、素子化なども可能なサイズスケールに展開できると考えられる。これらを踏まえると7~10年後には社会実装も可能であると予見される。

4. 自己評価

本研究の成果を通じてトポロジー精密制御ネットワーク高分子の合成の端緒は発見できたことは高分子科学の分野においては大きな進歩であると考えている。また本研究の成果の一部はアメリカ化学会や英国王立化学会などの有名誌に掲載されており、科学技術への波及効果が高いと判断されたと考えられる。また、結晶の表面修飾や外部刺激応答性の導入によっていくつかの新材料の提案をできたことも材料科学分野においてアピールできたと考えている。一方で、ネットワークトポロジーの完全な制御にはまだ至っていない。この点については分子設計を精査することによって他の反応システムの検討を進めて解決したいと考えている。これらを踏まえると70%程度の課題の達成度であると思われる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:14件

1. Tanaka, Y.; Machida, T.; Noumi, T.; Sada, K.; Kokado, K. Emissive tetraphenylethylene (TPE) derivatives in a dissolved state tightly fastened by a short oligo(ethylene glycol)

chain. <i>Organic Chemistry Frontiers</i> . 2020, 7(18), 2649-2656
光刺激に応答する分子ユニットとして、凝集誘起型発光(AIE)特性を示す典型的な分子であるテトラフェニルエチレン(TPE)のベンゼン環同士をオリゴエチレングリコール鎖でトポロジカルに束縛することで溶解状態でも強く発光するようになることが分かった。量子化学計算の結果、束縛によって励起状態での中心の二重結合の回転が抑制されることが示唆された。
2. Machida, T.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Sada, K.; Kokado, K. Photoinduced Pyramidal Inversion Behavior of Phosphanes Involved with Aggregation-Induced Emission Behavior. <i>Chemistry – A European Journal</i> . 2020, 26(36), 8028-8034
光励起状態で大きな変形挙動を示す新たな分子ユニットとしてホスフィンを見出した。ホスフィンは励起状態において四面体反転を起こすことが量子化学計算によって示され、これを実証するためキラルホスフィンを合成して光照射実験を行ったところ、CD シグナルの速やかな消失が確認されたことから四面体反転が示唆された。
3. Naya, M.; Kokado, K.; Sada, K. Triple Thermoresponsiveness of a TADDOL-Based Homopolymer through the Formation of Supramolecular Complexes with Chiral Guest Molecules at Variable Ratios. <i>ACS Applied Polymer Materials</i> . 2020, 2(11), 4415-4424
熱刺激に応答する分子ユニットとして、ゲスト分子と水素結合を形成できる TADDOL 部位を有する高分子を合成した。この高分子溶液にゲスト分子を添加したところ、温度応答性を示し、ある特定のゲスト分子を添加した際は加熱に従って沈殿⇒溶解⇒沈殿⇒溶解(UCST 型-LCST 型-UCST 型)の三重の温度応答性を示すことを見出した。スマート分子ユニットとしての応用が期待できる結果である。

(2)特許出願

該当なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

“結晶の構成要素を連結する巨大分子の精密合成”，関東高分子若手研究会 2020 ミニシンポジウム, On-line, 2020 年 9 月 19 日

“Crystal Component Linking as a New Controlled Polymerization”, Cooperative phenomena in framework materials: Faraday Discussion, On-line, 2020 年 10 月 14 日

Design of AIEgens from the molecular structural change in the excited state, Pacificchem2021, On-line, 2021 年 12 月 20 日

“Crystal Component Linking of Porous Crystals for Controlled Polymerization”, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium, On-line, 2022 年 3 月 7 日

“多置換配位子を用いた金属有機構造体の合成と結晶内での反応”，第 71 回高分子討論会, 北海道大学, 2022 年 9 月 6 日