

氏名	いりえ やすゆき 入江 康行
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第778号
学位授与の日付	平成28年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Synthesis of Functional Materials Composed of Siloxane Based Caged Structures (かご型シロキサン構造から構成される機能性材料の合成)
審査委員	(主査)教授 中 建介 教授 塚原安久 教授 箕田雅彦

論文内容の要旨

有機成分と無機成分をナノレベルで組み合わせた有機-無機ハイブリッド材料は有機材料および無機材料としての特性を併せ持つのみならず、それぞれの材料とは全く異なる材料特性を発現させることで、これまでにない高性能・高機能材料が得られる可能性を秘めたアプローチとして注目されている。しかしながら、無機成分の凝集や結晶化はこれらの材料における機械的強度や光学的特性の低下を及ぼすため、さらなる高機能化の達成は困難であった。そのため、凝集や結晶化を分子レベルで制御した新たな有機-無機ハイブリッド材料の設計が望まれていた。

本論文では、上記のような背景を踏まえ、立方体型シロキサン誘導体であるかご型シルセスキオキサン(POSS)およびかご型オクタシリケート(OS)から構成される新たな有機無機ハイブリッド材料を合成し、分子レベルで無機成分の凝集を抑制したハイブリッド材料の創出について述べたものである。本論文は序論および次の6章から構成されており、序論では立方体型シロキサン誘導体であるかご型シルセスキオキサン(POSS)およびかご型オクタシリケート(OS)の定義、特性と高分子とのハイブリッド化の例について紹介し、それらの問題点の解決法を提案するとともに、本論文の概要を述べている。

第1章ではOSを核としたビフェニル基末端 dendrimer の合成、およびフィルム形成挙動について検討がなされている。末端部位と核までの炭素鎖を制御することによって、末端基の運動性が変化し、それに伴って分子の配向が大きく変化することを見出した。その際、短い鎖長を有するOS核 dendrimer からは透明な塗布膜が得られ、長い鎖長を有するOS核 dendrimer からは白濁した塗布膜が得られた。さらに、短い鎖長を有する dendrimer は基盤から剥離することに成功し、透明性を保持したまま自立膜として得られることを見出した。

第2章では末端基に発光性分子であるカルバゾールを導入したOS核 dendrimer を合成し、鎖長の制御による発光挙動の変化について検討がなされている。その結果、鎖長の制御による末端基の運動性の変化によって、鎖長が長い場合は隣接するカルバゾールが部分的に重なったエキシマー発光を形成したのに対し、鎖長が短い場合はカルバゾールの重なりによるエキシマー発光が抑制されることを見出した。またそれに伴って、量子収率の向上が見られ、鎖長の短い dendrimer で最大28%の量子収率が観測された。

第3章ではOS核 dendri merのさらなる機能化を志向して、2種類の異なる末端基をもつOS核 dendri merの合成とその固体物性評価を行っている。ドナー分子であるカルバゾールとアクセプター分子である1,8-ナフタルイミドを同一OS核 dendri merの末端基への導入に成功し、両者の相互作用に基づくエキサイプレックス発光の発現が確認された。また、カルバゾールおよび1,8-ナフタルイミドを単独に末端部位に有するOS核 dendri merをそれぞれ合成し、両者の1:1混合体と比較した結果、混合体ではガラス転移温度が単独末端OS核 dendri merと比べて大きく低下するのに対し、2種末端OS核 dendri merではガラス転移温度の低下が抑制されることを見出した。それに伴い、混合体ではガラス転移温度が室温を下回るためロウ状固体として形成されるのに対し、2種末端OS核 dendri merではガラス転移温度が室温を上回るため、自立膜として得られることを見出した。

第4章ではOS核 dendri merの末端部位に導電性結晶を形成することで導電性塗布膜の作製を行っている。得られた塗布膜は数ミクロンのオーダーの膜厚を有するにもかかわらず、良好な導電性(10^0 S cm^{-1})を示すことを見出した。

第5章では工業的応用を指向し、POSS核 dendri merを分岐構造として用いたイミダゾール末端ハイパーブランチポリマーの合成と物性評価を行っている。合成したPOSS含有ハイパーブランチポリマーは既報のイミダゾール末端POSS核 dendri merと同様に優れた溶解性、pH応答性および金属への配位特性を示したことから、POSS核 dendri merと同等の性能を有することが見出された。

第6章では1置換POSS誘導体の選択的コーナーオープニング反応およびコーナーキャッピング反応を利用することで2つの重合性置換基を有する2官能性POSSモノマーを合成している。さらに、得られたPOSSモノマーを重合することで、高分子量体を得ることに成功し、その材料物性を検討している。その結果、得られた高分子は透明な自立膜を形成することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

凝集や結晶化を分子レベルで制御した新たな有機-無機ハイブリッド材料の設計が望まれている。本論文では、このような背景を踏まえ、新たな有機-無機ハイブリッド材料としてかご型シルセスキオキサン(POSS)およびかご型オクタシリケート(OS)を基盤とした dendri merおよび主鎖型高分子の創製を行い、それらの固体材料特性について検討している。

OSを核として用いた dendri merに芳香族系化合物を末端に導入することで塗布膜および自立膜の形成に成功している。核と末端基までの炭素鎖長を制御することで、末端基の運動性の調節が可能であることを見出し、この特徴を利用することで固体材料中における dendri merの結晶性の制御や発光波長のチューニングおよび量子収率の改善を達成している。また、2種類の異なる機能団を末端に有するOS核 dendri merの合成に成功し、それぞれ単独の発光団を末端に有する dendri merの1対1混合体と比べ、ガラス転移温度の低下を抑制できることを見出している。2種類の機能団を有する dendri merは利用用途の拡張が期待され幅広い分野への応用が期待できる。OS核 dendri merの末端部位に導電性結晶を導入することで、成型加工性にすぐれた導電性塗布膜の作製にも成功している。工業的応用を指向し、POSS核 dendri merを基盤とした機能性末端ハイパーブランチポリマーの合成を行い、既報のPOSS核 dendri merと同様に優れた溶解性、pH応答性および金属への配位特性を示すことを見出している。さらに、完全縮合

型 T₈POSS 化合物の para 置換体モノマーの初めての合成に成功し、その重合によって得られた POSS 主鎖高分子は透明自立膜として得られることを見出している。

以上のように、本博士論文は従来 POSS や OS ユニットの凝集制御が困難であったハイブリッド材料を、 dendrimer 型および主鎖型高分子に分子デザインすることで克服し、かつそれぞれの分子構造を活かした機能化を行うことで、機能性材料（発光性材料、導電性材料）への可能性を示しており、高く評価される。なお、論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 5 編に掲載され、うち 4 編は申請者が筆頭著者である。

【公表論文】

- 1) Irie, Y.; Naka, K. “Syntheses of Biphenyl-Terminated Polyhedral Oligomeric Octasilicate Core Dendrimers and Their Single-Component Optical Transparent Free-Standing Thermoplastic Films” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **53**, 1437–1443 (2015).
- 2) Irie, Y.; Naka, K. “Single Component Transparent Free-Standing Films Based on Polyhedral Octasilicate-Core Dendrimers Bearing Carbazole Terminal Groups and Their Emission Properties” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **54**, 628–633 (2016).
- 3) Irie, Y.; Yamanaka, T.; Naka, K. “Synthesis of a Bi-Functional Terminal Polyhedral Octasilicate-Core Dendrimer containing Carbazole and 1,8-Naphthalimide, and its Photoluminescence Properties, Film Formability, and Glass Transition Behavior” *RSC Adv.*, **6**, 8346–8353 (2016).
- 4) Irie, Y.; Naka, K. “Synthesis of Imidazole-Terminated Hyperbranched Polymers with POSS-Branching Points and their pH Responsive and Coordination Properties” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2695–2701 (2013).
- 5) Maegawa, T.; Irie, Y.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Naka, K. “Synthesis and Polymerization of a para-Disubstituted T₈-caged Hexaisobutyl-POSS Monomer” *Chem. Lett.*, **43**, 1532–1534 (2014).