

	わたなべ なおき
氏 名	渡辺 尚樹
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学 位 番 号	博 1166号
学位授与の日付	令和7年3月21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 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	Molecular Effects of Cage Structures in Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (かご型シルセスキオキサンにおけるかご構造の分子的効果)
審 査 委 員	(主査)教授 中 建介 教授 篠田 雅彦 教授 福島 和樹

論文内容の要旨

有機と無機のセグメントをナノメートルオーダーで組み合わせた有機・無機ハイブリッド材料は、光学的透明性、機械的・熱的安定性、容易な加工性などの有機と無機の個々の優れた特性の重ね合わせが可能であるだけでなく、新たな特性の発現も期待できることから、学術界や産業界において大きな注目を浴びている。有機・無機ハイブリッド材料のひとつとしてシロキサンをベースとした高分子材料などがある。これらは低毒性や生体適合性といった特性をもつことが知られており、医薬品、医療機器、化粧品など、人々の日常生活に広く使用され、身近な有機・無機ハイブリッド材料といえる。一般的なシロキサン系材料の一つ、ポリシルセスキオキサンはランダム構造体であり、その構造はその物理的特性に大きく影響する。しかし、ランダムなシルセスキオキサンの分子レベルでの構造制御は、通常のゾルゲルプロセスでは困難である。

近年、ハイブリッド材料における新たな概念として、元素ブロックに基づく高分子材料が提案されている。その中の一つ、かご型シルセスキオキサン (POSS) は、シロキサンベースのフレームワーク構造を有しており、これを元素ブロックとして使用することで、分子レベルで明確に定義された3次元の構造を持つ単一な元素ブロック材料を設計することが可能となる。POSSの代表的な構造体として、T₈と表記されるキューブ型や、DDSQと表記されるダブルデッカー型のシルセスキオキサンが挙げられる。T₈構造体は、中心の無機骨格とその周囲に位置する有機置換基を有し、様々な方法でポリマー材料への組み込みが可能であり、複合化された材料は良好な機械的・熱的安定性などの魅力的な特性を示す。また POSS のひとつである DDSQ は、対角位置に2つの反応性末端基を持つ一連のシルセスキオキサンであり、構造の対角線上に2つの反応性末端基を持つ。反応性末端基を介することで、ポリマーネットワークへ組み込むことができ、DDSQ を修飾したポリマーは、他の POSS と同様に、高い熱安定性、良好な機械的特性などを有する。POSSベースの高分子材料には、二官能性 POSS モノマーからの主鎖型、单官能性 POSS モノマーからの側鎖型、および8官能 POSS モノマーからのネットワーク型やフィラーとしての添加、など様々なタイプがある。それぞれ耐熱性や柔軟性、コンポジットとした際の表面への偏析といった特徴が見られ、フィルム材料や界面活性剤など様々な応用が期待される。POSS を用いた材

料系において今も様々な特性の発現が見られている。近年、低毒性や低環境負荷といった要素が材料開発における要求のひとつとなっている。この観点でみると、様々な有機酸や有機塩基で反応が進行するオクタアルコキシ POSS には魅力があるものの、その合成法においては、従来法では毒性の有る物質の使用や、溶媒における制限があり、検討の余地があった。また DDSQ を主鎖に組み込んだ材料設計においては、触媒や高温加熱が必要な例が殆どであり、室温で進行するアゾメチンを介した重合においても反応時間の短時間化など更なる検討の余地があった。また POSS 同士に凝集する傾向があり、材料特性に影響を与えることは知られていたが、詳細なメカニズムなどについて、深く研究された例はこれまでに挙げられていないかった。POSS を用いた材料にはまだ見ることができていない価値が潜んでいると感じ、POSS に関する研究を行った。

第 1 章ではオクタアルコキシ POSS を合成するにあたって、触媒として酢酸亜鉛を使うことで、低毒性で且つ高収率な新たな触媒経路を発見した内容や、アルコキシ基の種類によって加水分解や縮合反応に対する安定性が異なることを見出した内容を報告した。

第 2 章では、近年注目を浴びているクリック反応の一つであるチオールエン反応によって、DDSQ を主鎖に有するポリマーを初めて合成し、またこのポリマーから形成した膜に弾性回復特性があることを見出したことについて報告した。また、化学的な架橋構造のないポリマーにおいても、この弾性回復特性は見られ、DDSQ を誘導したポリマーにおいて物理的架橋が生じていることを報告した。

第 3 章では POSS 分子に働く分子間相互作用に着目し、双極子モーメントの実測方法を確立させ、初めて POSS の双極子モーメントの実測値を明らかにしたことについて報告した。近年では量子計算によって求める例が多いが、計算ではその初期値や計算方法によって最適値が異なり、特に複雑な化合物の計算においてはその確からしさに懸念が持たれていた。また POSS の双極子モーメントを実測した例も報告がなく、実測にあたっての装置や治具の選定から行った内容を第 3 章で報告した。

第 4 章では POSS の有機溶剤中における凝集挙動についての調査を行い、目視では溶解している有機溶剤中の POSS が、その溶液中において凝集体を形成していることを明らかにした内容を報告した。また温度に対する凝集挙動の調査から、タンパク質や高分子ミセルなどに見られるようなエントロピー駆動が優勢となる凝集挙動を示すことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

かご型シルセスキオキサン(POSS)は有機無機ハイブリッド材料のビルディングブロックとして様々な研究が行われてきた。多くの先行研究が報告されている中で、近年の低環境負荷といった材料に対する要求を鑑みた際に、従来技術では、有害物質の使用や発生といった問題、または触媒フリーやより高効率な反応の開発といった課題があった。また、POSS がポリマーマトリックス中において凝集傾向があることや凝集状態がその材料特性に影響することが知られていたが、このメカニズム等について深く研究された例は報告されていなかった。本論文では、これら新規合成法開拓や新規ポリマーの合成についての課題と、明らかにされていない POSS の凝集メカニズムといった課題の 2 つの課題に対して研究を行った。

1点目の課題に対して、まずオクタアルコキシ POSS の合成にあたり、酢酸亜鉛を用いた新たな触媒経路を発見した。酢酸亜鉛は低毒性で、また大気下でも取り扱いが可能であり、高収率でオクタアルコキシ POSS を合成可能となった。また、POSS のひとつであるダブルデッカー型シリセスキオキサン(DDSQ)をベースとしたポリマー開発においては、チオールエン反応を用いることによって、低消費エネルギーで光学的透明性や自己修復特性を持つ DDSQ ポリマーを合成することに成功した。またここでは、POSS に物理架橋の効果があることも明らかになった。

2点目の課題に対しては、まず POSS の基礎的な物理パラメーターのひとつである双極子モーメントの実測方法を新たに構築し、POSS 上の官能基によって POSS 化合物に異なる双極子モーメントが生じていることを明らかにした。当測定方法は POSS に限らず、様々な複雑な構造体の双極子モーメントを実測することができる点においても、この研究の意義が有る。また続く研究において、一見すると溶解している POSS が有機溶剤中において凝集体を形成していることを初めて明らかにし、またこの凝集挙動はエントロピー駆動が優勢となったものであることを明らかにした。凝集挙動について深く理解することは凝集状態を制御し、材料特性をコントロールすることに繋がることが期待される。

以上のように本論文によって、POSS を基盤とした新規触媒経路や新規ポリマーの発見、また新規測定方法の構築や、現象のメカニズム解明に貢献した。これらは POSS を基盤とした有機無機ハイブリッド材料の開拓に繋がる研究であり、学術的意義を有し高く評価できる。

本学位論文は、レフェリー制度が確立されている下記の原著論文 3 編を基礎としており、いずれも申請者が筆頭筆者である。

【公開論文】

- 1) N. Watanabe, H. Imoto, K. Naka, “Synthesis of a series of octaalkoxy-substituted cage silsesquioxanes catalyzed by zinc acetate”, *Dalton trans.*, **2024**, *53*, 14986-14994.
- 2) N. Watanabe, H. Imoto, K. Matsukawa, K. Naka, “Thiol-ene polymerization of double-decker-shaped phenyl-substituted silsesquioxanes and thiol monomers”, *J. Polym. Sci.*, **2024**, *62*, 2921-2927
- 3) N. Watanabe, H. Imoto, K. Naka, “Evaluation of dipole moment of polyhedral oligomeric silsesquioxane compounds”, *Dalton trans.*, **2024**, DOI: 10.1039/D4DT03230F.