

Title	Dynamics of Guest Molecules in Nanosized Cavities of Syndiotactic Polystyrene Cocrystals
Author(s)	小林, 秀雄
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61481
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (小林 秀 雄)

論文題名

Dynamics of Guest Molecules in Nanosized Cavities of Syndiotactic Polystyrene Cocrystals
(シンジオタクチックポリスチレン共結晶のナノ空隙に包接されたゲスト分子の分子運動性)

論文内容の要旨

ナノサイズの空隙をもつ物質は、その空隙を利用した新規の材料開発が期待されている。シンジオタクチックポリスチレン (sPS) もそのひとつである。sPSは処理方法の違いによって、大別して5種類の結晶構造 (α , β , γ , δ , ϵ) を形成することが知られている。そのうち δ 相と ϵ 相は結晶領域にナノサイズの空隙を有しており、そこに他の分子をゲスト分子として包接し、共結晶となることが可能である。これによってsPS共結晶は新たな機能性材料となるが、その特性を制御するためにはゲスト分子を導入するだけでなく、その配向と分子運動の制御が欠かせない。つまり、ゲスト分子のダイナミクスを系統的に理解する必要がある。本研究ではゲスト分子の分子運動性を、誘電緩和測定を用いて明らかにし、分子構造との関係を明らかにした。

2章では、ベンゼン環を有する分子をゲスト分子とした系についての誘電緩和測定結果を述べた。長軸方向にゲスト分子を長くした場合、活性化エネルギーは増加し緩和時間は長くなったことから、ゲスト分子の大きさが分子運動性に強く影響していることが明らかとなった。また2置換体の場合、その構造異性体間で分子運動性が異なり、sPSの結晶構造も異なる場合があったことから、ゲスト分子の大きさだけでなく形状も影響しているといえる。

3章では、sPSの異なる結晶構造である δ 相と ϵ 相について、包接ゲスト分子の誘電緩和挙動を観測した。その結果、 δ 相内でのゲスト分子の緩和時間は ϵ 相内に比べて長いことが明らかとなった。またsPSを一軸延伸した試料について同様に誘電緩和測定を行ったところ、 δ 相の試料を延伸するとその誘電緩和強度は増加し、延伸した ϵ 相の試料では減少した。ゲスト分子の分子運動性が等方的であれば延伸の有無に関係なく緩和強度は一定だと考えられるため、今回の結果からゲスト分子の分子運動性は異方的であることを示している。

4章では、2章で行ったベンゼン環のような剛直な分子ではなく、柔軟な分子についてその誘電緩和測定結果を述べた。空隙内においてシクロアルカンを有する分子は、回転運動とは別に環の異性化が起こっていることが示唆された。また直鎖状のケトンでは、鎖がある程度長くなると、緩和時間や回転の活性化エネルギーが長さに依存しなくなることがわかった。広角X線回折の結果も踏まえ、空隙内において、長さが短いケトンは直線状のコンフォメーションを取り、長くなると空隙内に収まるように少し折りたたまれたコンフォメーションを取っていると結論した。

5章ではまず、さまざまなゲスト分子について活性化エネルギーの結果をまとめた。ベンゼン環を有する分子やハロゲン化ベンゼンを有する分子では、ゲスト分子の分子長 (= 原子間の最長距離) に対して活性化エネルギーが線形に増加した。しかし直鎖状の分子やシクロヘキサンを有する分子 (ハロゲン化シクロヘキサン以外) については、単調増加とはなかった。また、誘電緩和強度の温度依存性データについて、two siteモデルを用いた解析を行い、空隙内での安定状態について検討した。その結果、環構造を有する剛直なゲストについては空隙内で2つの安定配向状態が存在するが、屈曲性の直鎖状分子についてはそれが存在せず空隙内のポテンシャルが等方的であることがわかった。こうした違いは、異方的な空隙において、ゲスト分子の構造が空隙の形状に合わせて変化できるかどうかに関係していると考えられる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小林 秀雄)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 井上 正志
	副 査	教授 今田 勝巳
	副 査	准教授 金子 文俊

ナノサイズの空隙をもつ化合物は、その空隙を利用した新規材料の開発の可能性が期待されている。ナノ空隙は多くの化合物に存在することが知られているが、そのひとつにシンジオタクチックポリスチレン (sPS) がある。小林君は、sPS の δ 相と ϵ 相に他の分子をゲストとして包接させ、その配向と分子運動の制御について、主として誘電緩和測定を用いて調べ、以下の知見を得ている。

1. ベンゾニトリルとメチルベンゾニトリルをゲストした sPS- δ 型共結晶系について検討し、長軸方向（パラ位方向）にゲスト分子を長くした場合、空隙内での回転運動に必要な活性化エネルギーが増加し、また緩和時間が長くなることを見出した。この結果は、ゲスト分子の大きさが分子運動性に影響していること示す。またメチルベンゾニトリルの場合、その構造異性体間で分子運動性が異なり、さらにメタ位置換の場合は sPS の結晶構造が異なることから、ゲストの大きさだけでなく形状も影響することを見出した。

2. ホスト sPS として、 δ 型共結晶と ϵ 型共結晶、またそれらの延伸試料を用いて、ホスト sPS の結晶構造や配向の違いがゲストの運動性に及ぼす影響を評価した。

3. ゲスト分子の運動性と構造を総合的に評価するため、さまざまな構造を持つゲスト分子の活性化エネルギーとゲストの分子長との関係を調べた。その結果、ベンゼン環やハロゲンを含む分子では強い分子長依存性が見られたが、直鎖状の分子は緩やかな増加で、シクロヘキサンを有する分子（ハロゲン化シクロヘキサン以外）とともに約 50 kJmol^{-1} で頭打ちとなる傾向があることを明らかにした。

4. 活性化エネルギーの分子長依存性を考察するため、ホスト sPS が形成する結晶空隙は剛直ではなく、熱ゆらぎをしていると仮定したモデルを考案した。このモデルでは、sPS の熱ゆらぎに調和ポテンシャルを仮定し、また空隙のサイズ変化はボルツマン分布に従うものとした。ゲストが回転運動をするのは、空隙がゲストの分子長より広がったときであるとした場合、理論式は硬いゲスト分子の実験結果をよく説明し、ホスト sPS の熱ゆらぎがゲストの分子運動を制御していることを示した。

以上のように、小林君は sPS の包接結晶中での低分子のダイナミクスに関して系統的な研究を行い、ゲスト分子の構造と運動性の関係を明らかにし、さらに単純なモデルでゲスト分子の回転運動が sPS 結晶の熱ゆらぎが起因することを示した。得られた研究結果は、包接結晶の理解と機能性材料としての応用に、非常に重要な知見や指針を与えるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。