

氏名	相馬 大貴			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第227号			
学位授与の日付	2018年3月31日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
学位論文の題目	ポリエチレンイミン系三次元構造体の設計及びそれらのハイブリッド化に関する研究			
論文審査委員	主査	神奈川大学	教授	金 仁華
	副査	神奈川大学	教授	岡本 専太郎
	副査	神奈川大学	教授	引地 史郎
	副査	神奈川大学	教授	横澤 勉

【論文内容の要旨】

ここ数十年以来、有機系分子と無機系クラスターが複合されてなるハイブリッド材料研究の発展を契機に、主に溶液化学から固体化学に統合された材料設計手法が注目されてきている。その一例が、分子を巧みに操作しナノからマクロスケールにおける精緻かつ機能性豊かな材料設計である。当研究室は、地球水圏に広く生息している珪藻類のバイオシリシフィケーションに倣い、シリカハイブリッドナノ材料設計の分子パーツとして機能する直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) に着目した。LPEI の重要な特徴は、熱水溶液に溶解し、室温に冷却させるとナノ結晶体を形成することである。このナノ結晶体は、シリカや酸化チタンなどの無機酸化物及び金属構造体形成の反応場(テンプレート)を提供し、多彩なモルフォロジーを織りなすハイブリッド材料構築を可能にしてきた。多くの研究事例から PEI は、無機ハイブリッド材料構築のプラットフォームとして展開できると考えている。しかしながら、LPEI やその誘導体をテンプレートに無機ナノ構造体を構築するためには、PEI の分子状態から駆動された自己組織化プロセスが必要不可欠である。そこで、PEI の新たな複合化ルートを開拓するため、不溶状態、すなわち LPEI ゲルに注目した。現在のところ、LPEI ゲルの設計及び機能についての系統的な知見はほとんどない。

本研究では、2級アミンで構成をした PEI ゲルの物理的、化学的特徴を把握するため、①LPEI を化学架橋してなる自立円盤状 FGPEI ゲル及び ②ポリスチレン μ ゲルに LPEI をグラフトした μ -PSt-g-PEI ゲルを設計し、それらの物性、機能、ハイブリッド化について詳細に調べた。

本論文の構成と内容を以下の通りに示した。

第1章では、本研究の背景および目的に関する序論を述べている。

第2章では、直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) に架橋剤である 1,6-ジブromoヘキサンを反応させることで、自立円盤状 PEI ゲル (FGPEI) を合成した。架橋剤の仕込み量により、FGPEI の架橋度を調整することができ、LPEI 由来の結晶性を有することを明らかにした。また、乾燥-膨潤過程において可逆的に結晶-非晶に変換できる特性も見出した。この特徴を利用し、FGPEI は、水の添加を必要とせずアルコール媒体中でのシリカ複合化を可能にし、約 20 nm のシリカナノ粒子の凝集体を有する円盤状シリカを作製できた。FGPEI をテンプレートにした酸化チタンの複合化では、焼

成温度により酸化チタン特有の結晶成長を制御することができ、メソポアまたはマクロポーラスを有するスポンジのようなモノリス構造体を得た。

第3章では、分散重合、カチオン開環重合、酸加水分解の3段階のルートで μ -PSt-g-PEIの合成を確立した。 μ -PSt-g-PEIは、LPEIとは異なる1.5分子水の水和結晶体を有し、メタノールに膨潤、アセトンやクロロホルムに収縮性を示す2.0 μm 前後の単分散なマイクロスフィアであることを明らかにした。さらに、 μ -PSt-g-PEIのテンプレート機能を調べるために、シリカ複合化を検討した。 μ -PSt-g-PEIは、水だけでなくアルコール媒体中での、シリカ析出を可能にし、焼成によるテンプレート除去を介してもマイクロスフィアを保持した。また媒体の種類に応じて、中空構造あるいは、共連続構造体を支持するシリカを形成したことも明らかにした。

第4章では、 μ -PSt-g-PEIの新たなテンプレート機能を見出すために、キラルな有機酸及びアキラルな有機酸と反応させることにより、マイクロスフィア状酸-塩基錯体を合成した。それらをテンプレートにシリカ複合化を実施し、それぞれの低分子酸が寄与するシリカ構造やキラリティの存在について調べた。有機酸は、ナノファイバー、ナノプレート、ナノスフィアなど、マイクロスフィア表面上にナノシリカ構造発現をもたらす「メッセンジャー」としての役割を果たすことを明らかにした。キラル酸では、酸化チタン複合化やナノ銀を介した誘起CDを利用することにより、その錯体のマイクロスフィア空間にキラリティが潜んでいることを明らかにした。

第5章では、マイクロスフィアな局所空間を有する μ -PSt-g-PEI@SiO₂と酸化チタンや希土類酸化物を複合化させることで、不均一系光触媒や蛍光発光固体材料へと機能展開した。いずれのシリカ/遷移金属酸化物においても極めて小さなナノドメインの遷移金属酸化物がマイクロボール空間内に潜在していると考えられた。それらの機能として、シリカ/酸化チタンは、良リサイクル性及び高活性な紫外-可視応答性光触媒を示すことが明らかとなった。一方、シリカ/希土類酸化物では、カラーチューニングを可能にした蛍光発光体を作製できることを明らかにした。

第6章では、本研究の成果を総括した。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は、ポリエチレンイミンケミストリー研究における新たな知見を見出すことを目的に、ポリエチレンイミン系3次元構造体である2種類のポリエチレンイミン(PEI)ゲルを分子設計し、それらのハイブリッド化を検討した。自立円盤状ポリエチレンイミンゲル(FGPEI)は、ゲル状態にもかかわらず、PEIの結晶構造を有しており、濡れ-乾燥プロセスを経由した結晶-非晶の切り替えが可能であることを見出した。この性質を利用することで、純粋なアルコール媒体系でのシリカ複合化を可能にし、多数のシリカナノ粒子が凝集してなるモノリスシリカを構築することができた。次にポリスチレンマイクロゲルにグラフトしたポリエチレンイミン(μ -PSt-g-PEI)を分散重合、カチオン開環重合、酸加水分解を経て、合成できることを明らかにした。 μ -PSt-g-PEIは、様々な媒体中で、シリカ、酸化チタン、希土類酸化物と複合化することができ、必ず2~3 μm の孤立球状粒子を得ることができた。シリカ複合化では、媒体種の差異により、そのシリカ内部空間は異なることが判明した。酸化チタン複合化では、リサイクル性に優れ、高活性な紫外-可視光応答光触媒であることが明らかとなった。希土類酸化物の複合化では、希土類酸化物の結晶成長が抑制されたのにもかかわらず、卓越した蛍光発光性を示すことを明らかにした。本論文の研究は、ポリエチレンイミンケミストリー領域の極めて重要な知見であることから、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める。