

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

金研究室

相馬 大貴 (工学研究科応用化学専攻 201570162)

【緒言】 ここ数十年以来、有機系分子と無機系構造体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、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。その一例として、分子を巧みに操り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を可能にする珪藻類のバイオシリシフィケーションシステムが挙げられる。当研究室では、そのシステムに倣い、ハイブリッド無機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 の重要な性質は、熱水中に溶解し、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構築を可能にした^{2,4)}。しかしながら、LPEI をテンプレートにした無機ナノ構造体を構築するためには、LPEI 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 LPEI の新たな複合化ルートを開拓するため、不溶状態の LPEI、すなわち LPEI ゲルに着目した。現在のところ、LPEI ゲルの設計及び機能についての体系的な知見は無い。

本研究では 2 種類の LPEI ゲルの設計・物性及びそれらの機能について報告する。すなわち、① LPEI を化学架橋してなる自立円盤状 FGPEI ゲルの合成及びそのゲルを反応場にしたシリカ (SiO₂)、酸化チタン (TiO₂)、多孔体銀の作製とそれらの構造特徴；②ポリスチレン μ ゲルに LPEI をグラフトした μ -PSt-g-PEI の合成・構造同定及びシリカ複合化検討；③ μ -PSt-g-PEI に有機酸を組み合わせた μ ゲル型酸-塩基錯体反応場からテンプレートされるシリカの構造特徴；④ μ -PSt-g-PEI をテンプレートにした TiO₂ 及び希土類酸化物の作製とそれらの機能について調べた。

【実験・結果と考察】

1. 自立円盤状 PEI ゲルの合成とハイブリッド化

自立円盤状 PEI ゲル (Free standing PEI gel (FGPEI)) はメタノールに溶解した LPEI 溶液に一定量の 1,6-ジブromoヘキサン (DBH) を加えることで得られた (Figure 1a)。FGPEI の架橋度 (3 級アミン) は約 10%であった。XRD の結果から、PEI の 2 級アミンと 2 分子水の水素結合からなる結晶構造に由来する回折ピークが示されたことから、FGPEI は結晶性ゲルであることが分かった。さらに FGPEI の結晶性について詳しく調べるために、ゲルを 3 種類のアルコール溶媒 (メタノール、エタノール、2-プロパノール) 中で膨潤させた後、常温・常圧下で乾燥させる操作を 10 サイ

Study on the Design of Three-Dimensionally Structured Polyethyleneimines and Their Application for Hybridization.

Daiki SOMA (Jin Laboratory, Graduate School of Engineering, Course of applied chemistry).

クル繰り返し行い、XRD測定を行った。その結果、全ての溶媒系から、非晶-結晶の可逆性が確認された。これは、膨潤（濡れ）-収縮（乾燥）プロセスにより、結晶-非晶の切り替えが可能であることを示唆する (Figure 2)。この特性を活かし、メタノールやエタノール、2-プロパノール中にてテトラメトキシシラン (TMOS) を溶解したシリカソース中に FGPEI を 2 時間浸漬させることで、シリカ複合化を行った。

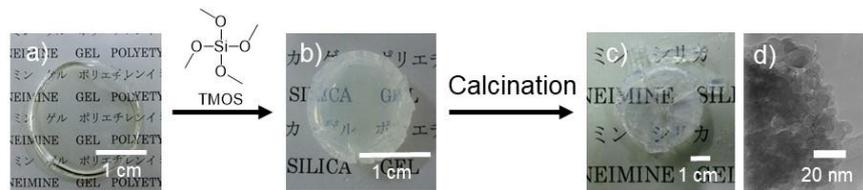


Figure 1. Photo images (a) FGPEI, (b) FGPEI/SiO₂, (c) calcined FGPEI/SiO₂, and TEM image of (d) calcined FGPEI/SiO₂.

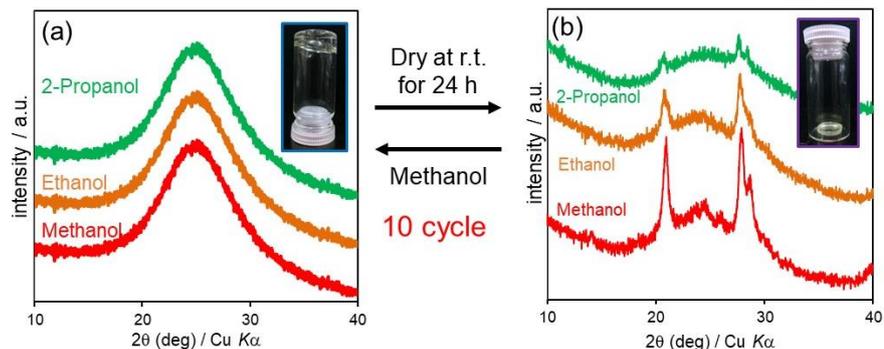


Figure 2. Photo images and XRD patterns of FGPEI in different solvents. a) wet-solvated state and b) dried state.

TGA より、アルコールの違いからなるシリカ複合体の析出量を算出したところ、メタノール系では 60 wt %, エタノール系では 48 wt%, 2-プロパノール系では 31 wt%であった。FGPEI は、ゲル空間に内在する水結晶のみで TMOS の加水分解-縮合反応を促進させ、円盤状を崩さずにシリカがデポジットした (Figure 1b)。すなわち、水の添加なしに、アルコール媒体中でのシリカ複合化が可能であった。さらに 600 °C で焼成すると、そのシリカは円盤状を維持し、約 20 nm の球状粒子が集合した表面を有するモノリス構造が観察された (Figure 1c-d)。比較に、多分岐状のポリエチレンイミンを架橋してなる円盤状ゲルを合成し、それをシリカ複合化したところ、初期のゲルの円盤状構造は完全に崩れ、ハイブリッド構造体は粉末になることが判明した。モノリス状シリカの窒素吸脱着等温線では、IV型のヒステリシス曲線が現れ、LPEI ナノ結晶体から得られるシリカよりも細孔径分布は広く、高い BET 表面積を示した。またアルコールの種類を変えることにより、焼成シリカの細孔サイズや BET 表面積をチューニングすることができた。

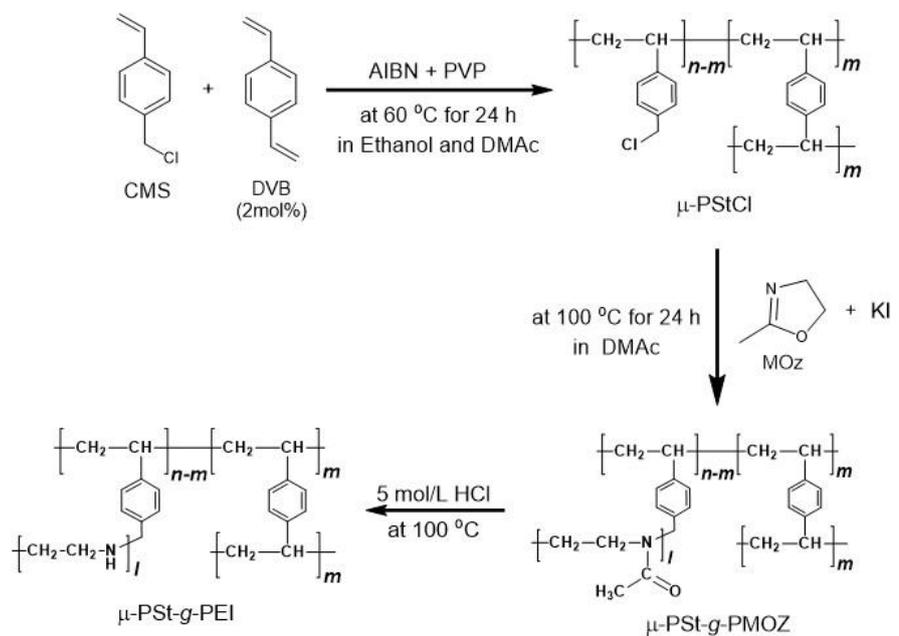
2. ポリスチレン μ ゲルにグラフトしたポリエチレンイミン (μ -PSt-g-PEI) の合成とシリカテンプレート機能

マイクロゲル (μ ゲル) は刺激応答センサー⁵⁾、生体医療材料⁶⁾、化粧品⁷⁾ など工業的に幅広く利用されているソフトマテリアルであり、それに関する様々な重合法が開発されている。例えば、エマルジョン重合⁸⁾、分散重合⁹⁾、懸濁重合¹⁰⁾、シード重合¹¹⁾が代表的な重合法である。その中

でも、分散重合は合成手法が簡便でかつ 1 ~ 10 μm サイズの μ ゲル合成に優れている。当研究室では、ポルフィリン及びベンゼンを中心とした星型 PEI¹²⁻¹³⁾ やポリスチレンにグラフトされた楕円形 PEI¹⁴⁾ など様々なトポロジーからなる PEI 誘導体を合成し、それらのテンプレート機能について報告してきた。星形 PEI 及び楕円形 PEI は、LPEI と同様に分子状態から結晶化に駆動される自己組織化を経て、ナノ結晶体に成長する¹⁵⁾。前述のように、実際に化学架橋された LPEI のゲル構造でも、結晶化現象は顕著に発現したことを明らかにした。そのため、LPEI では分子状態に限らず、ゲル状態でも結晶化を起こすなど、その物性には未知なことが多い。ここでは、1~3 μm のマイクロサイズのゲル中に、楕円構造並みの LPEI を固定する新たな LPEI 系のマイクロゲルを合成し、その物性について調べた。さらにその機能探索としてシリカ複合化を検討した。

$\mu\text{-PSt-g-PEI}$ の合成ルートを Scheme 1 に示した。モノマーとして 4-クロロメチルスチレン (CMS)、架橋剤としてジビニルベンゼン (DVB)、開始剤として AIBN、分散安定剤としてポリビニルピロリドン (PVP : $M_w = 25,000$)、エタノール及び DMAc の混合溶媒中、窒素雰囲気下でラジカル分散重合 (60 °C/24 h) を行うことで、ポリクロロメチルスチレン μ ゲル ($\mu\text{-PStCl}$) を得た。次に $\mu\text{-PStCl}$ を固体重合開始剤にヨウ化カリウム存在下、2-メチル-2-オキサゾリン (MOZ) のカチオン開環重合 (100 °C/24 h) を行い、ポリメチルオキサゾリン μ ゲル ($\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$) を得た。最後に $\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$ の酸加水分解及びアンモニア処理を施すことにより、 $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ に構造変換した。

$\mu\text{-PSt-g-PEI}$ のシリカ複合体 ($\mu\text{-PSt-g-PEI@SiO}_2$) は、様々な水性媒体 (水、メタノール、エタノール、アセトン) 中に分散させた $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ にテトラメトキシシラン (TMOS) を加えることで、得られた。次に高温焼成 (700, 800, 900 °C) にてテンプレートである $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ を除去した ($\mu\text{-SiO}_2$)。さらに水及びメタノールから作製した $\mu\text{-SiO}_2$ をアミノプロピルトリメトキシシラン (APS) 水溶液中、75 °C で反応させることにより、シリカエッチングを実施した。



Scheme 1. Synthetic route from $\mu\text{-PStCl}$ to $\mu\text{-PSt-g-PEI}$.

合成した一連の μ ゲルは FT-IR、 ^{13}C CP/MAS NMR、XRD、SEM、DLS、元素分析にて同定した。通常、分子状態の LPEI は空気中の水分子を取り込むことで結晶化し、XRD にて特異的な回折パターンを示す。面白いことに、マイクロスフィア中に LPEI 鎖がグラフトされている μ -PSt-g-PEI の場合でも、特異的な回折パターンが観測された。このことから μ -PSt-g-PEI は結晶性を有することが判明した。この回折パターンは、LPEI のモノマーユニットに 1.5 分子の水が水素結合してなる結晶系と一致した。一連の μ ゲルはマイクロスフィアを示し、それらの平均粒子サイズを SEM にて確認したところ、 μ -PStCl では $1.5 (\pm 0.2) \mu\text{m}$ 、 μ -PSt-g-PMOZ では $2.8 (\pm 0.5) \mu\text{m}$ 、 μ -PSt-g-PEI では $2.2 (\pm 0.2) \mu\text{m}$ であった (Figure 3)。様々な水性媒体中に分散した μ -PSt-g-PEI を DLS で評価すると、アセトン系やクロロホルム系では、粒子径の減少が見られ、メタノール系では増加した。この粒子径の増減は、 μ -PSt-g-PEI の膨潤-収縮挙動を示唆し、LPEI の溶媒親和性に強く反映されることが分かった。以上の結果より、 μ -PSt-g-PEI は、ゲルと LPEI の特性を兼ね備えた新たな LPEI 系ゲルであることが分かり、水を含め、様々な媒体環境下での無機酸化物及び金属構造体形成の反応場として期待できる。

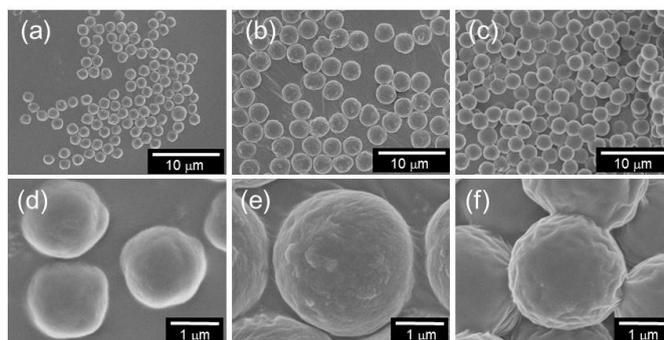


Figure 3. SEM images and their magnification of (a, d) μ -PStCl, (b, e) μ -PSt-g-PMOZ and (c, f) μ -PSt-g-PEI.

μ -PSt-g-PEI を様々な水性媒体に分散させ、TMOS を加えることにより、シリカ複合化を検討した。それらのシリカ複合体の平均粒子サイズを SEM にて観察したところ、水では $3.1 (\pm 0.4) \mu\text{m}$ 、メタノールでは $3.2 (\pm 0.7) \mu\text{m}$ 、エタノールでは $3.3 (\pm 0.4) \mu\text{m}$ 、アセトンでは $2.8 (\pm 0.5) \mu\text{m}$ を示し、媒体の種類によって粒子サイズは若干変化した (Figure 4a-d)。それらのシリカ複合体を 800°C で焼成すると、いずれの媒体系からのシリカ粒子のサイズは収縮したものの、孤立したマイクロスフィアの形を維持した (Figure 4e-h)。窒素吸脱着等温線の結果から、水やアセトン系から作製した μ -SiO₂ は、マクロ細孔の存在を示唆する I 型曲線、メタノール系及びエタノール系では、メソ細孔に起因する IV 型のヒステリシスループを示した。このことから、マイクロスフィアシリカの粒子内部構造は、

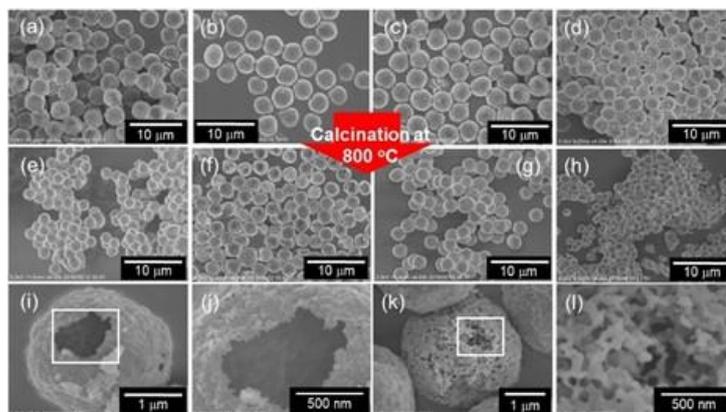


Figure 4. SEM images before and calcined (at 800°C) μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated from different solvents: (a, e) water, (b, f) methanol, (c, g) ethanol, (d, h) acetone, and internal structures of the μ -SiO₂ mediated from both (i, j) water and (k, l) methanol.

媒体の種類により大きく変化していると考えられた。そこで、水またはメタノールで作製した μ -SiO₂ を APS と加熱反応させる方法で、エッチングを施し、その内部構造を SEM で観察した。その結果、水から作製したシリカは、マイクロスフィア構造を維持しながら、その一部に巨大な空間が見られた (Figure 4i-j)。一方、メタノールでは、共連続構造体が観察された (Figure 4k-l)。これらの構造の差異は、 μ -PSt-g-PEI の膨潤-収縮特性がシリカ析出に深く関与していると考えられる。以上の結果を踏まえて、 μ -PSt-g-PEI は、様々な水性媒体中にてシリカ複合化が可能であり、内部構造の異なる完全独立した μ 球状に固定した複合体形成のためのテンプレートとして機能することが明らかとなった。

3. μ 球状酸-塩基錯体の合成、シリカテンプレート機能及びキラリティ評価

バイオシリシフィケーションシステムに倣った LPEI の触媒的テンプレート機能は、ナノシリカ構築の重要なアプローチである。特に、LPEI の結晶化に駆動される自己組織化は、様々な添加物 (酸、塩基、金属イオン、混合溶媒) や媒体濃度により変化し、結果として多彩なモルフォロジーを有するシリカ構築を可能にする¹⁵⁻¹⁷⁾。Wallace らは、バイオシリカにおけるシリカ形成反応はカルボン酸-アミン、すなわち酸-塩基界面 (カチオン-アニオン界面間) によるシリカ核形成のシナジー効果に促進されると報告した¹⁸⁾。我々は、LPEI と酒石酸からなる酸塩基錯体をテンプレートにキラルシリカ及びキラル酸化チタンなどの一連のキラル複合材料への転換方法を確認した¹⁹⁻²²⁾。ここでは、バイオシリシフィケーションシステムに基づいたシリカ形成促進の新たな反応場として、様々な有機酸と μ -PSt-g-PEI を組み合わせた酸-塩基錯体を作製し、それをテンプレートにして得られるシリカの構造特徴や光学特性について調べた。

酸-塩基錯体形成に使用した有機酸を Figure 5 に示した。合成方法として、水と DMF の混合溶媒中に分散した μ -PSt-g-PEI に有機酸を加え、80 °C で 3 時間攪拌した。その後、得た錯体を水で十分洗浄し、再度、水中に分散させた後、TMOS を添加し、3 時間攪拌することでシリカ複合体を得た。最後に 800 °C で焼成し、錯体を除去した。Figure 6

にアキラルな有機酸系から作製したシリカ複合体の SEM 画像を示した。酸の種類に関係なくシリカ複合体の粒子直径は、2.2 μ m 前後のマイクロスフィアを維持された。メソ酒石酸や粘液酸などのキラリティを持たないメソマーを用いると球状表面がナノファイバーやナノプレートに密に覆われたシリカが得られた (Figure 6a, c, e, g)。一方、アジピン酸系やコハク酸系では、約 30 nm のシリカナノ粒子に密に被覆されたマイクロボールを示した (Figure 6b, d, f, h)。さらに焼成しても、それらの表面構

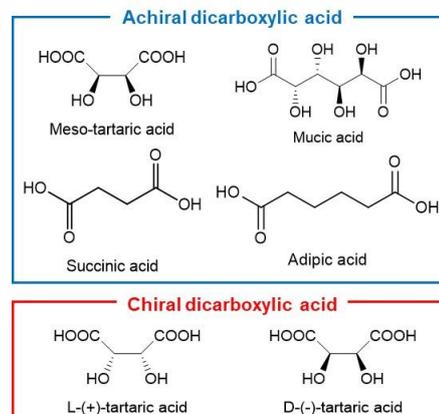


Figure 5. Types of dicarboxylic acid for fabricating acid-base μ -ball complex.

造の変化はほとんど見られなかったことから、マイクロボール錯体の表面構造は、焼成を介してシリカに直接、構造転写できることも判明した。それらの焼成シリカの BET 表面積は、粘液酸 (615.0 m²/g) > メソ酒石酸 (430.0 m²/g) > コハク酸 (133.3 m²/g) > アジピン酸 (96.7 m²/g) の順に減少し、カルボン酸種によって大きく異なった。この BET 表面積の差異は、メソ酒石酸や粘液酸からなる錯体が寄与したナノファイバーやナノプレートなどの表面構造に起因する。一方、アジピン酸やコハク酸の場合では、ナノスフィアが緻密に被覆した空隙の少ない表面で構成されているため、BET 表面積の増加に至らなかったと考えられる。これらのナノ構造体形成機構については不明であるが、ジカルボン種の選択が、錯体の PEI 鎖のコンフォメーションに変化をもたらし、マイクロボール表面上のナノ構造を決定することができる。つまり、有機酸は、ナノシリカ構築におけるメッセンジャーとしての役割を果たすと考えられる。

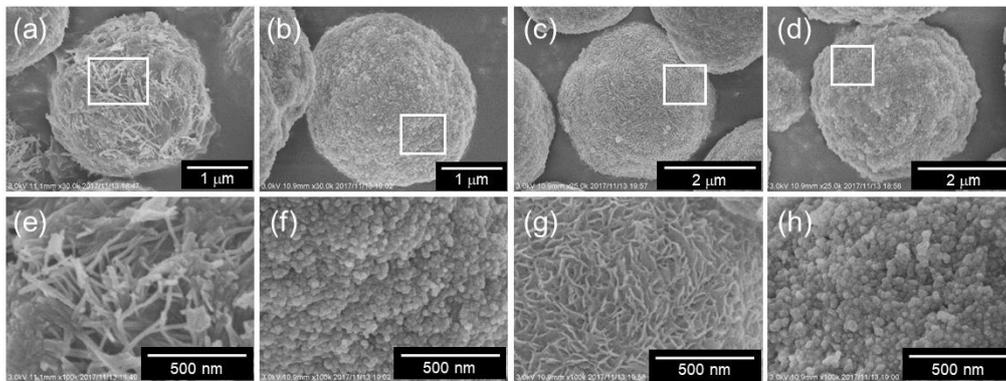


Figure 6. SEM images and high magnification of μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂ mediated from (a, e) meso-tartaric acid, (b, f) succinic acid, (c, g) mucic acid, (d, h) adipic acid

μ -PSt-g-PEI にキラルな有機酸である酒石酸と反応させることでキラル錯体 (μ -PSt-g-PEI/Tart) を合成した。FT-IR, ¹³C CP/MAS NMR, SEM, DRCD スペクトルにて構造同定したところ、 μ 球状のキラル錯体を形成したことが示唆された。そのキラル錯体に TMOS を添加することでシリカ複合化させた後、硝酸銀水溶液を加えることにより、シリカ/ナノ銀複合体 (μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂/Ag⁰) を得た。その銀の結晶構造を調べるために XRD で測定したところ、ナノ銀に起因する回折パターンが観測されたことから、導入した銀イオンは、キラルシリカ複合体上でナノ銀へと還元されたことを示唆した (Figure 7)。DRCD スペクトルの結果から、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂/Ag⁰ はナノ銀のプラズモン共鳴に由来する 400 nm から 800 nm にかけての吸収波長範囲で、D 体は負、L 体では正のコットン効果を示した (Figure 8)。これらのコットン効果は、ナノサイズの銀のプラズモン共鳴によるものであると考えられる。従って、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ の保有するキラル情報が、ナノ銀に伝播されたことから、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ のマイクロボール空間にはキラル情報が潜っていると判断される。 μ -PSt-g-PEI/Tart は、キラリティを有するマイクロボール状の無機酸化物及び

金属構造体合成に大きく貢献できると期待される。

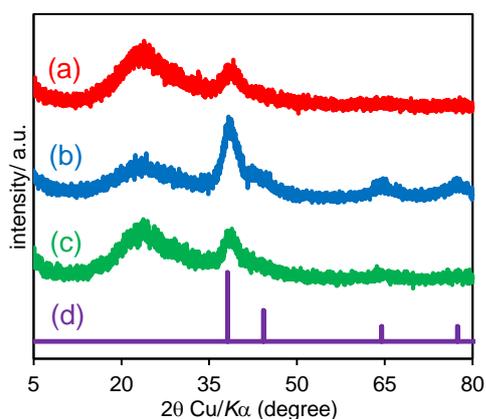


Figure 7. XRD patterns of μ -PSt-g-PEI/Tart/Ag mediated from (a) D-tart, (b) L-tart, (c) DL-tart and (d) Ag ref.

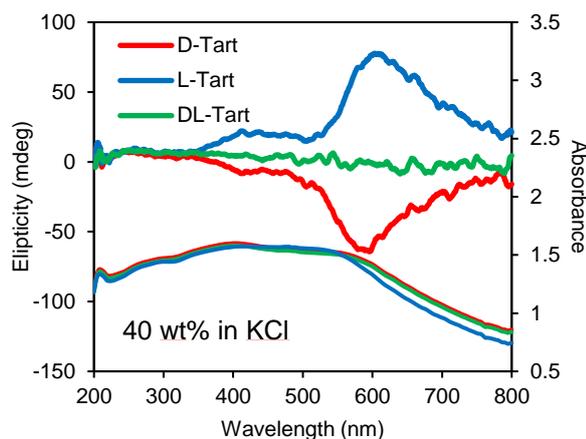


Figure 8. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂/Ag mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4. μ -PSt-g-PEI にテンプレートされる遷移金属酸化物複合体の合成とその応用

シリカ、酸化チタン及び希土類酸化物は触媒、色材、化粧品、半導体など工業分野に幅広く利用されている典型的な金属酸化物である²³⁻²⁴。これらの構造を巧みに制御することは、従来の性能を向上させるだけでなく、新たな機能性の発現に繋がる。我々は、LPEI をテンプレートに多種多様な遷移金属酸化物を作製してきたが、その構造は、LPEI の自己組織構造体を一次構造にした凝縮体 (バンドルなど) であるため、一定サイズの孤立構造体へと制御することは困難であった。そこで、孤立 μ 球状シリカを作製できる μ -PSt-g-PEI をテンプレートに利用することで、新たな孤立系遷移金属酸化物への展開が期待できる。ここでは、その一環として、 μ -PSt-g-PEI 及び μ -PSt-g-PEI@SiO₂ をテンプレートに酸化チタン及び希土類酸化物 (酸化ユーロピウム、酸化テルビウム) を複合化させることによる遷移金属酸化物/シリカ μ 粒子を作製し、それらの構造・物性及び機能について調査した。

シリカ/酸化チタン複合体の作製法として、水中に分散した μ -PSt-g-PEI に、テトラメトキシシラン (TMOS) と乳酸チタン (Ti-Lact) を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応後、遠心分離で沈殿物を回収し、水及びアセトンで洗浄した。それら複合体の有機成分 (テンプレート) を除去するために 500 ~ 800 °C の範囲で加熱焼成した。メチレンブルーの光分解反応は、0.02 M メチレンブルー水溶液 15 mL に所定の温度で、焼成した酸化チタン/シリカ 25 mg を加え、暗室中、10 分間、室温で攪拌した後、一定時間、紫外 (240 ~ 300 nm) 及び可視領域 (400 ~ 700 nm) の光を照射しながら、上澄み溶液中のメチレンブルーの吸光度変化を追跡した。シリカ/希土類酸化物の作製法においては、水中に分散した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ に、酢酸ユーロピウムまたは酢酸テルビウムを加えて、24 時間攪拌した。その後、700 ~ 900 °C で加熱焼成しテンプレートを除去し、Si/金属系複合体を得た。カラーチューニング検討は、酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムを混合し、その仕込

み比を変化させることで行った。

μ -PSt-g-PEI に乳酸チタンと TMOS の混合溶液を加えることで作製した酸化チタン/シリカ複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) を 500 ~ 800 °C 範囲で焼成し、テンプレートを除去した。SEM-EDX より、焼成前後の μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ は、いずれの焼成温度でも直径 2.3 ~ 2.5 μ m の凸凹表面を有する球状体であり、Ti と Si はそれら μ 球状体全体に均一に分布したことが示唆された。興味深いことに、800 °C の高温で焼成しても、得られたサンプルの XRD では、酸化チタン結晶由来の回折パターンが現れず、ハローピークであった (Figure 9)。これは、孤立球状体中のシリカドメインが酸化チタンの結晶成長を抑制したことに起因すると考えられる。

焼成温度の異なる TiO₂/SiO₂ 粉末を光触媒にメチレンブルーの光分解反応を検討した。比較に、市販のアナターゼ型酸化チタン (P25) を用いた。可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解による濃度変化を Figure 10 に示した。興味深いことに、580 °C で焼成したシリカ/酸化チタンは、僅か 10 分の光照射で、メチレンブルーをほぼ完全に分解したことが明らかとなった。また紫外光照射下でも 20 分の光照射で約 90% のメチレンブルーが分解した。この独特の光触媒活性は、XRD で述べたように、 μ 球状の局所空間に存在する極めて小さい酸化チタンのナノドメインが大きく関与していると考えられる。さらに、光分解反応終了後のシリカ/酸化チタンに吸着した MB は、蛍光灯下で脱色できることが分かった。それを再度、MB の光分解反応に利用しても触媒活性の低下は見られなかった。以上の結果を踏まえて、 μ 球状シリカ/酸化チタンは、リサイクル性に優れた高活性な紫外-可視応答光触媒として機能することが明らかとなった。

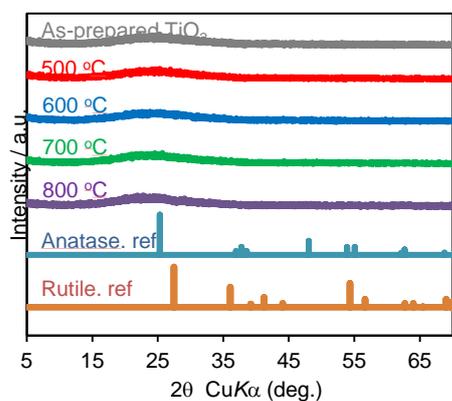


Figure 9. XRD patterns before and after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature.

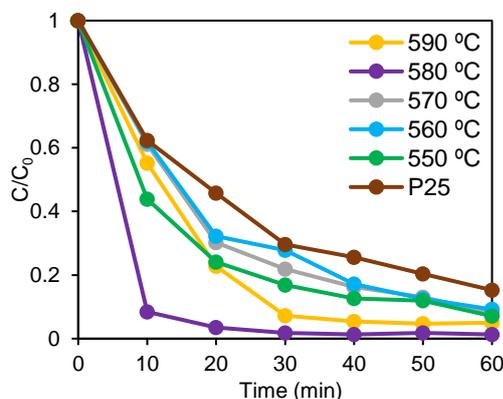


Figure 10. Photocatalytic degradation of MB over μ -TiO₂/SiO₂ from different calcination temperature between 500 °C and 600 °C under visible-light irradiation (400-700 nm).

水中に分散した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ に、酢酸ユーロピウムまたは酢酸テルビウムを加えて、24 時間攪拌した。その後、700 ~ 900 °C で焼成することにより μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃) を得た。興味深いことに、 μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃) は、希土類酸化物に起因する XRD の回折パターンを示さなかった。これは、マイクロボール空間にナノあるいはクラスターレベルの希土類酸化物の存在を示唆すると考えられる。 μ -SiO₂/Tb₂O₃ の励起-発光スペクトルを Figure 11 に示した。545.5 nm において、Tb に由来する蛍光ピークが観測され、焼成温度によって、その蛍光強度は異なった。特に、800

°C 焼成が最も高い蛍光強度を示し、鮮やかな緑色に発光した。このことから、 μ -SiO₂/Tb₂O₃は、焼成温度と蛍光強度に何らかの関係性があると予想し、XPS で調査した。その結果、全てのデプスプロファイルにおいて、800 °C で焼成した μ -SiO₂/Tb₂O₃は、他の焼成温度に比べて、顕著に高エネルギー側へシフトしたことが判明した (Figure 12)。これらのエネルギーシフトが起こる理由は不明であるが、おそらく、シリカネットワーク内にテルビウム原子が置換してなるシリカ-酸化テルビウム (-Si-O-Tb-) 結合の形成に起因すると考えられる。また 800 °C 焼成は、優れた蛍光発光性を示す μ -SiO₂/Tb₂O₃の作製に有利な条件であると解釈した。以上の結果から、 μ -SiO₂/Eu₂O₃及び μ -SiO₂/Tb₂O₃は、希土類酸化物固有の結晶構造に相当する回折パターンが観測されないものの、顕著な発光性を示した。この光学特性は、 μ -PSt-g-PEI@SiO₂をテンプレートにしなければ成しえないことから、 μ 球状の局所空間とシリカの存在が重要であると考えられる。カラーチューニングにおいては、酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムを混合させる方法で検討した。その結果、酢酸ユーロピウムの仕込み量を大幅に減らすことにより、黄色及びオレンジ色の蛍光発光体を作製できることが明らかとなった。

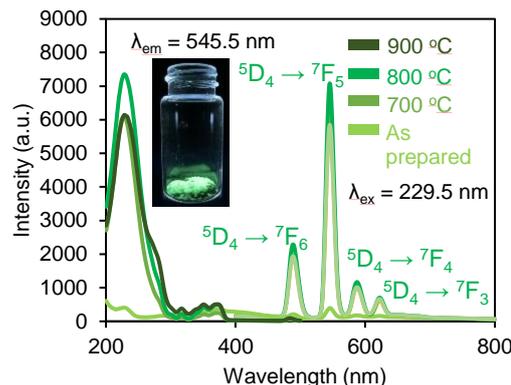


Figure 11. Excitation and emission spectra of SiO₂/Tb₂O₃ prepared by different calcination temperature and the as-prepared (Inset images is μ -SiO₂/Tb₂O₃ at 800 °C)

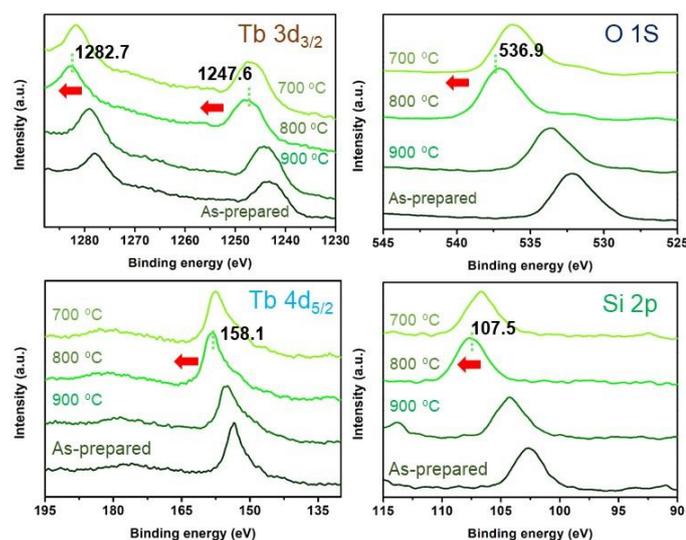


Figure 12. XPS depth profile of μ -SiO₂/Tb₂O₃ prepared from different calcination temperature.

【総括】 本研究では、主に2級アミンで構成される自立円盤状PEIゲル (FGPEI) とサブ5 μ mのポリスチレンマイクロゲルに直鎖状ポリエチレンイミンがグラフトした μ -PSt-g-PEIを設計し、それらの物性及び機能について詳細に調べた。FGPEIでは、膨潤-乾燥過程による可逆的結晶成長可能な結晶性ゲルであることが判明した。また水を必要としないアルコール媒体中でのシリカ複合化を可能にし、円盤状に固定されたシリカを作製できることが明らかとなった。 μ -PSt-g-PEIでは、様々な媒体中で遷移金属酸化物と複合化し、孤立 μ 球状構造に固定された内部空間の異なるシリカ、その空間にキラリティが付与された球状体、優れた光触媒活性を有するシリカ/酸化チタン、鮮やかな蛍光発

光性を示すシリカ/希土類酸化物を作製できるプラットフォームとして機能することが示唆された。

【発表論文】

1) Daiki Soma, Ren-Hua Jin, Free-standing disk mold crystalline polyethyleneimine gels: physical properties and chemical function in mineralization, *Colloid Polym Sci.*, 2017, **9**, 1585-1594. 2) Daiki soma, Ren-hua Jin, Sub-5 μm balls possessing forest-like poly(methyloxazoline)/polyethyleneimine side chains and template silica microballs with unusual internal structures, *RSC Advances*, 2017, **7**, 36302-36312. 3) Daiki soma, Ren-hua Jin, Biomimetic silica deposition promoted by sub-5 μm complexes of dicarboxylic acids/polyethyleneimine microballs: a new approach of tuning silica structures using messenger-like organic acids, *RSC Advances*, 2018, **8**, 435-443.

【参考文献】

- 1) Jian-Jun Yuan, Ren-Hua Jin, *Langmuir*, 2005, **21**, 3136-3145.
- 2) Ren-Hua Jin, Jian-Jun Yuan, *Chem. Commun.*, 2005, 1399-1401.
- 3) Jian-Jun Yuan, Pei-Xin Zhu, Norimasa Fukazawa, Ren-Hua Jin, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2205-2212.
- 4) Pei-Xin Zhu, Ren-Hua Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 476-482.
- 5) Molla R. Islam, Andrews Ahiabu, Xue Li, Michael J. Serpe, *Sensors*, 2014, **14**, 8984-8995.
- 6) Ainara Imaz, Jacqueline Forcada, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 1173-1181.
- 7) Young Keun Lee, Fan-Long Jin, Soo-Jin Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, **28**, 1396-1400.
- 8) Brian R. Saunders, U. Brian Vincent, *Advances in Colloid and Interface Science.*, 1999, **80**, 1-25.
- 9) T. Bahar, A. Tuncel, *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 1999, **39**, 1849-1855.
- 10) Qing-Quan Liu, Li Wang, An-Guo Xiao, Hao-Jie Yu, Qiao-Hua Tan, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 2516-2522.
- 11) Danni Wang, Victoria L. Dimonie, E. David Sudol, Mohamed S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84**, 2710-2720.
- 12) Ren-Hua Jin, Kou-Ichi Motoyoshi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 60-64.
- 13) Ren-Hua Jin, Jian-Jun Yuan, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 3390-3396.
- 14) Dong-Dong Yao, Ren-Hua Jin, *Polym. Chem.* 2015, **6**, 2255-2263.
- 15) Ren-Hua Jin, Jian-Jun Yuan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2160-2170.
- 16) Ren-Hua Jin, Jian-Jun Yuan, *Polymer Journal*, 2007, **39**, 464-470.
- 17) Pei-Xin Zhu, Norimasa Fukazawa, Ren-Hua Jin, *small*, 2007, **3**, 394-398.
- 18) Adam F. Wallace, James J. DeYoreo, and Patricia M. Dove, *J. Am. Chem Soc.* 2009, **131**, 5244-5250.
- 19) Hiroyuki Matsukizono, Ren-Hua Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5862-5865.
- 20) Ren-Hua Jin, Dong-Dong Yao, Rumi (Tamoto) Levi, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 7196-7214.
- 21) 村上 拳 神奈川大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 2015 年度 修士論文
- 22) Dong-Dong Yao, Hiroki Murata, Seiji Tsunega, Ren-Hua Jin, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 15667-15675.
- 23) M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, **11**, 3-18.
- 24) L. Armelao, S. Quicib, F. Barigelletti, G. Accorsic, G. Bottarod, M. Cavazzinib, E. Tondello, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 487-505.