

平成 29 年度 博士論文

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

神奈川大学大学院

工学研究科 応用化学専攻 金研究室

学籍番号 : 201570162

相馬 大貴

提出日 : 平成 30 年 1 月 15 日

目次

第1章 序論

1-1.	はじめに.....	1
1-2.	珪藻類から学ぶ機能材料への展開.....	2
1-3.	LPEI について.....	3
1-4.	PEI のゲル化.....	5
1-5.	本研究の目的と論文の構成.....	6
1-6.	参考文献.....	8

第2章 自立円盤状ポリエチレンイミンゲルの合成、物性及び機能

2-1.	緒言.....	10
2-2.	実験.....	12
2-3.	結果と考察.....	15
2-3-1.	FGPEI の合成と物性.....	15
2-3-2.	FGPEI のシリカ複合化.....	17
2-3-3.	FGPEI の酸化チタン複合化.....	19
2-4.	結論.....	20
2-5.	参考文献.....	21
2-6.	Supporting information.....	23

第3章 サブ5 μm ゲル重合開始剤からなる直鎖状ポリエチレンイミンが グラフトしたポリスチレンマイクロゲルの合成とシリカテンプレート機能

3-1.	緒言.....	25
3-2.	実験.....	29
3-3.	結果と考察.....	33
3-3-1.	$\mu\text{-PStCl}$ の合成における分散重合検討.....	33
3-3-2.	$\mu\text{-PSt-g-PEI}$ の合成.....	33
3-3-3.	DLS 解析による $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ の粒子サイズ評価とその分散挙動.....	38
3-3-4.	様々な水性媒体中での $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ のシリカ複合化.....	39
3-3-5.	$\mu\text{-PSt-g-PEI@SiO}_2$ の焼成による媒体効果.....	43
3-3-6.	水またはメタノールで作製した焼成シリカのエッチング及びその構造観察.....	45
3-4.	結論.....	47

3-5. 参考文献.....	49
3-6. Supporting information.....	53

第4章 サブ5 μm マイクロボール状酸-塩基錯体反応場の合成と

そのシリカテンプレート機能

4-1. 緒言.....	57
4-2. 実験.....	62
4-3. 結果と考察.....	67
4-3-1. $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ とアキラルなジカルボン酸系の酸-塩基相互作用によるマイクロボール状酸-塩基錯体 ($\mu\text{-PSt-g-PEI/DA}$) の合成と構造解析.....	67
4-3-2. $\mu\text{-PSt-g-PEI/DA}$ のシリカ複合化 ($\mu\text{-PSt-g-PEI/DA@SiO}_2$).....	69
4-3-3. $\mu\text{-PSt-g-PEI/DA@SiO}_2$ の焼成.....	71
4-3-4. $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ と酒石酸の酸-塩基相互作用からなるキラリティを有するマイクロゲル錯体の合成と構造解析.....	73
4-3-5. $\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart}$ のナノ銀導入.....	75
4-3-6. $\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart}$ の酸化チタン複合化 ($\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart@TiO}_2$).....	77
4-3-7. キラルなマイクロゲル錯体のシリカ複合化 ($\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart@SiO}_2$).....	78
4-3-8. $\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart@SiO}_2$ の焼成によるキララル転写.....	80
4-3-9. $\mu\text{-PSt-g-PEI/Tart@SiO}_2$ の銀導入.....	81
4-4. 結論.....	82
4-5. 参考文献.....	83
4-6. Supporting information.....	84

第5章 ポリエチレンイミンマイクロゲルにテンプレートされる孤立遷移金属複合体の合成と光触媒及び蛍光発光固体材料への応用

5-1. 緒言.....	89
5-2. 実験.....	95
5-2-1. 試薬及び溶媒.....	95
5-2-2. 測定機器.....	96
5-2-3. 実験操作.....	97
5-3. 結果と考察.....	100
5-3-1. $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ をテンプレートした乳酸チタンによる酸化チタン複合体 ($\mu\text{-PSt-g-PEI@TiO}_2$) の合成とその焼成検討.....	100

5-3-2. μ -PSt-g-PEI をテンプレートした Ti-Lact と TMOS の同時析出による酸化チタン/シリカ複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO ₂ /SiO ₂) の作製とその焼成検討.....	102
5-3-3. メチレンブルーの光分解を利用したマイクロボール状酸化チタン系酸化物の光触媒評価.....	104
5-3-3-1. 焼成温度の異なるマイクロボール状酸化チタン (μ -TiO ₂) の光触媒評価.....	104
5-3-3-2. 焼成温度の異なるマイクロボール状シリカ/酸化チタン (μ -TiO ₂ /SiO ₂) の光触媒評価.....	104
5-3-3-4. リサイクル検討.....	106
5-3-4. μ -PSt-g-PEI@SiO ₂ と酢酸ユーロピウム (酢酸テルビウム) によるマイクロボール状シリカ/希土類複合体 (μ -PSt-g-PEI@SiO ₂ /Eu ₂ O ₃ (Tb ₂ O ₃)) の作製と焼成温度検討.....	107
5-3-5. シリカ/希土類酸化物 μ -SiO ₂ /Eu ₂ O ₃ /Tb ₂ O ₃ の作製における酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムの混合比検討.....	110
5-3-6. ピコリン酸導入検討.....	113
5-4. 結論.....	114
5-5. 参考文献.....	115
5-6. Support Information.....	117

第 6 章

6-1. 総括.....	121
6-2. 発表論文.....	123
6-3. 謝辞.....	124

第1章 序論

1-1. はじめに

人類社会の生活環境をもっと快適にするために、エネルギーや資源の開発、環境浄化、食糧生産技術に向けた、新たな技術・材料開発が求められている。その中で、有機-無機ハイブリッド材料は特に注目されている。機能性材料設計における新たな指針となる有機無機ハイブリッドは、その名の通り、有機材料 (ポリマー) と無機材料の組み合わせからなる材料である。ナノオーダーあるいは分子オーダーに特化した材料設計が可能となり、有機ポリマーあるいは無機物単独では見られない興味深い特性が期待できる¹⁻⁵。有機無機ハイブリッドは、有機物と無機物が共有結合で構成されているものから、無機骨格中に分散された有機高分子と分子間力でハイブリッドされているものまで幅広く対象とされている。有機無機ハイブリッド材料の代表的な合成手法であるゾルーゲル法は、金属アルコキシド (テトラエトキシシラン、オルトチタン酸テトライソプロピル) の加水分解—縮合反応を基本反応として、酸あるいは塩基触媒下、設計されたテンプレートの存在下により、無機物の構造次元を制御することができるが⁶、高温の酸/アルカリを要するため、もっと温和な合成手法かつクリーンな反応環境が望まれる。従って、バイオミメティクスを基本主体とした有機無機ハイブリッド材料設計が欠かせないと考えられる。

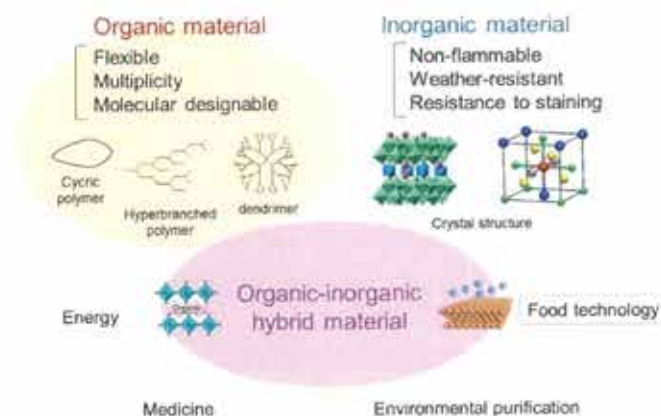


Figure 1-1. Correlation diagram of organic-inorganic hybrid materials and applications.

1-2. 珪藻類から学ぶ機能材料への展開

有機無機ハイブリッド材料設計の代表的なモデルケースとして、珪藻類のバイオリシフィケーションを挙げられる。珪藻類のシリカ殻は、表面上にて、微細な細孔が緻密に配列した幾何学的に美しいナノパターンを形成する (Figure 1-2) ⁶⁻¹³。これは、生体内に取り込まれたケイ酸が濃縮、重合することによるケイ素ポリマーネットワーク形成を意味する。このシリカ形成に大きく関与するタンパク質として知られるシラフィンには、リン酸残基に結合したセリンとポリアミンを結合したリジンを主鎖構造に全体的には、双性イオンを構成する ¹⁴。Kröger らは、リジンに結合する長鎖ポリアミンの一種であるオリゴプロピレンイミンのシリカ形成機構を提唱した ¹⁵。シリカ形成は、アミンの窒素部位とケイ酸のヒドロキシ基 (-OH) 間の電子授受ならび水素交換で成り立っており、アミンはシリカ形成に重要なトリガー分子として証明された。生体が持つ固有の分子機能には様々な可能性が秘められており、シラフィンに倣った分子設計は、従来の化学プロセスではなし得ない新たなナノ構造体や機能性材料合成に展開できる。

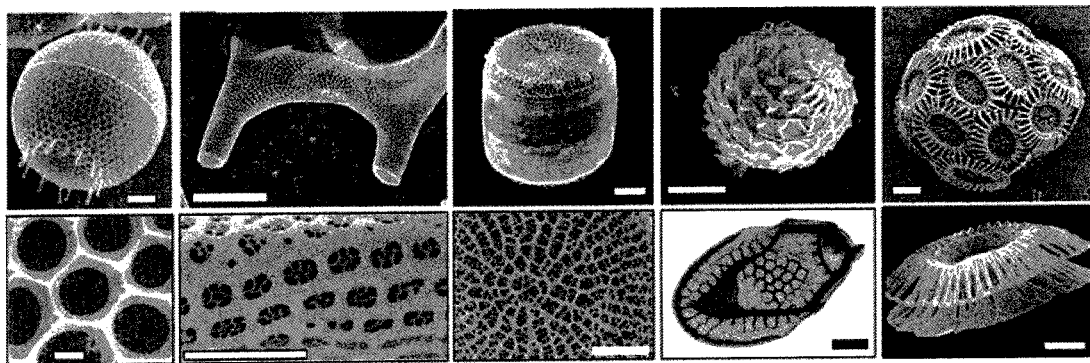


Figure 1-2. Electron microscopy images of biomaterials produced by eukaryotic microorganisms. The top row shows biomaterials of individual cells, in the bottom row details of the biomaterial are shown.

1-3. LPEI について

当研究室では、シラフィンに含まれるポリアミン残基に倣い、ポリエチレンイミン (PEI) を無機材料構築のマトリクスとして定めた。PEI は、ランダムブランチ型 (BPEI) と直鎖型 (LPEI) の 2 種類に大別される。BPEI は、アジリジン (エチレンイミン) の開環重合によって得られ、主鎖に 1 級、2 級、3 級アミンを含んでいる水溶性高分子である¹⁶。一方、LPEI は、2-オキサゾリンのカチオン開環重合によって得られるポリオキサゾリンを加水分解することによって得られる¹⁷⁻¹⁸。LPEI の興味深い特徴として、約 80 °C の熱水溶液中に溶解し、室温に冷却する過程を経てアイスクリーム状のゲルを形成する。このゲルは、エチレンイミンユニットと水分子の水素結合を介して形成した水和結晶体 (ナノ結晶) であり、融点以上の温度で加熱しない限り、その形態と構造を保持できる物理ゲルのような特性を有している (Figure 1-3)¹⁹。さらにその結晶体とシリカソースであるテトラメトキシシラン (TMOS) を水中で反応させると、その結晶体の表面上でシリカが析出し、その形態を複製したナノファイバーシリカが形成する²⁰⁻²¹。つまり、LPEI はシリカ析出の促進と反応場を提供する「触媒的テンプレート機能」を有していた。さらに、LPEI の結晶成長過程にイオンまたは化合物を導



Figure 1-3. Preparation of nanostructured silica by templating PEI aggregates mediated in various conditions.

入した物理的相互作用により、LPEI 結晶体の形状を制御することができ、多様なモルフォロジーを有するナノシリカ合成に有効であった (Figure 1-3)²²⁻²³。LPEI の分子溶液から結晶化に駆動される自己組織プロセスは、シリカ・酸化チタン系ナノ材料構築に幅広く展開することができる²⁴⁻²⁵。

当研究室では、PEI とフェニルオキサゾリンとのブロック共重合体、ポリスチレンにグラフトされた PEI、ベンゼン及びポルフィリンをコアにした星形 PEI などの様々なトポロジーから成る PEI 誘導体や側鎖にニトリル基やアミド基を有する 3 級アミンポリマーなどの合成法を確立し、それらのテンプレート機能を報告してきた (Figure 1-4)²⁶⁻³¹。これら誘導体は LPEI と同様、分子状態から結晶化に駆動される自己組織化を経て、ナノ結晶体へと成長する。これらのナノ結晶体は、LPEI では成しえないユニークなモルフォロジーを織りなすシリカを合成することができる。PEI 誘導体設計とその機能探索は、PEI ケミストリーの拡充だけでなく、無機ナノ材料構築の可能性を広げることができる重要な研究である。

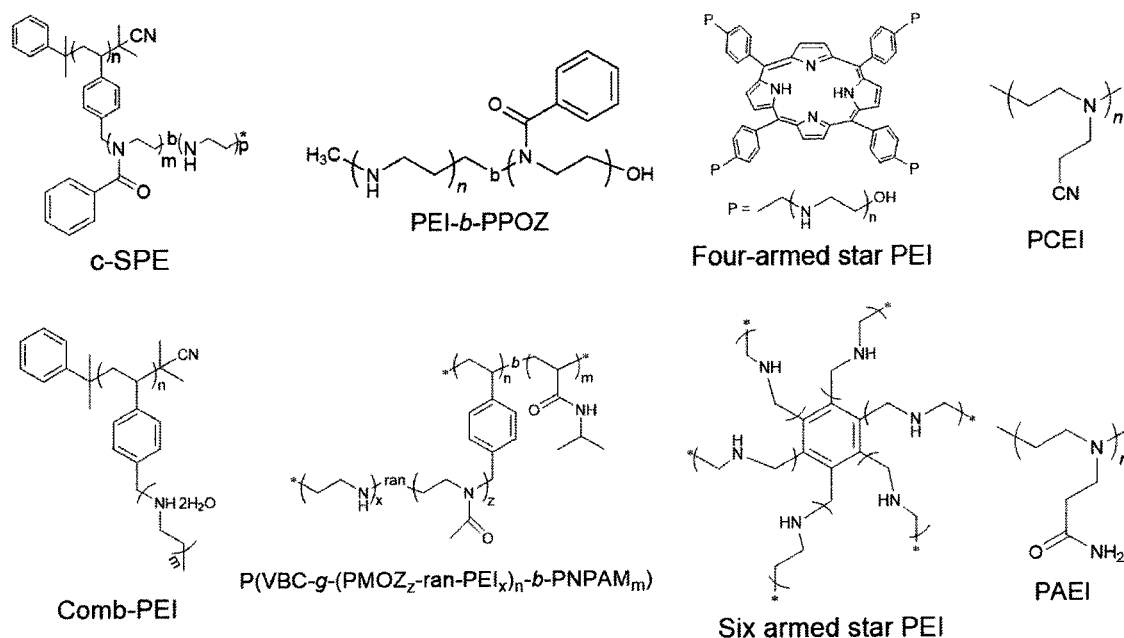


Figure 1-4. PEI derivatives.

1-4. PEI のゲル化

LPEI 誘導体の設計により、PEI ケミストリーが幅広く展開される中、新たな PEI 材料設計にゲル化が注目されている。BPEI のゲル化は多数の研究報告がなされているが、LPEI のゲル化に関する研究は少ない。例えば、国府田らは LPEI と両末端にエポキシ基を有するエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDGE) を反応させることで、PEI 架橋ヒドロゲルを合成し、その酸塩基水溶液中での膨潤 - 収縮挙動による体積変化を報告した³²。加藤らも同様、ポリエチレンイミンと EGDGE を反応させてなる PEI ゲルにカルボン酸を有する有機酸を配位させることで、その配位効果におけるメカニズムを報告した³³。以上の研究は、PEI ゲルの物性評価や相互作用のメカニズム解明を目的としているため、材料開発に焦点を向けた研究例は無い。

LPEI の自己組織化に駆動されるナノ結晶体は、いわゆる物理ゲルであり、無機ナノ材料構築のテンプレートとして機能するものの、その利用範囲は限られている。PEI ゲルから新規開拓するには、LPEI の結晶性を保持した架橋化やゲル空間へのグラフト化などの斬新な PEI 分子設計アプローチが重要である。(Figure1-5)。

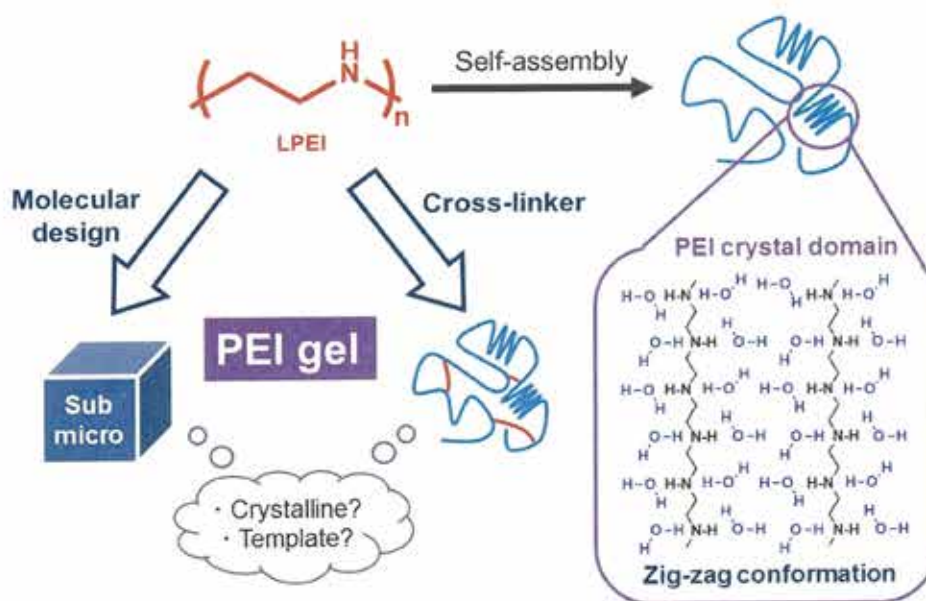


Figure 1-5. Design of crystalline gel

1-5. 本研究の目的と論文の構成

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、2種類の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 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。

本論文の構成は、以下のとおりである。

第2章は、結晶性を有する PEI ゲルの合成を図るために LPEI に一連の2官能性の低分子架橋剤を反応させることで化学架橋された PEI ゲルを合成し (FGPEI)、それらの物性について調べた。さらに FGPEI の機能について調べるため、シリカ及び酸化チタンをハイブリッド化させ、その構造について調べた。

第3章は、空間制御したマイクロボールの合成法について詳細に検討を行った。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ジアミン (μ -PSt-g-PEI) の合成するために、最初に4-クロロメチルスチレンをモノマーとした分散重合により、1.5 μm 前後に制御された単分散で綺麗なマイクロスフィアゲルを合成し、その合成について、詳細に検討した。次にそのマイクロゲルを重合開始剤とした2-メチル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合を実施し、酸加水分解及びアンモニア処理を経ることで、マイクロスフィアゲル内に PEI を導入した。この合成ステップより、LPEI とは異なる結晶性を有し、2.0 μm 前後の綺麗なマイクロサイズの PEI ゲルの合成及び物性について述べる。さらに、合成した PEI マイクロゲルの機能を明らかにするため、シリカをターゲットにハイブリッド化を様々な媒体中で検討することで、マイクロ局所空間でのシリカフレームの形成機構を考案した。シリカ複合体をシリカのみとするため高温焼成を施し、焼成シリカを作製した。アミノプロピルトリメトキシシランを用い、表面処理を実施することで内部構造の観察を試みた。以上の検証から、 μ -PSt-g-PEI のシリカ複合化を考察し、評価した。

第4章は、PEIのシリシフィケーションシステムの新たな知見獲得を目的に、 μ -PSt-g-PEIにアキラルな酸及びキラル酸を反応させた酸-塩基マイクロボール状錯体を合成し、そのシリカ複合化から、酸が寄与するシリカ化の構造的影響やキラリティについて評価した。

第5章は、 μ -PSt-g-PEIのテンプレート機能の拡張として、 μ -PSt-g-PEIやそのシリカ複合体に酸化チタンや希土類酸化物を複合化させた不均一系光触媒や固体蛍光発光体を作製し、構造及びその特徴について述べた。応用検討として、光触媒は、メチレンブルーの光分解反応を用い、触媒機能について評価した。固体蛍光発光体では、カラーチューニングや配位子の導入を検討した。

1-6. 参考文献

1. F Kenji Fukuta, Yasuo Itami, Ryuichi Shimizu, Toyoki Kunitake, *Thin Solid Films*, 1992, 828-830.
2. Frank Caruso, Rachel A. Caruso, Helmuth Möhwald, *SCIENCE*, 1998, **282**, 1111-1113.
3. Fen Zhou, Shuhong Li, Cong Duan Vo, Jian-Jun Yuan, Shigan Chai, Qing Gao, Steven P. Armes, Chaojing Lu, and Shiyuan Cheng, *Langmuir*, 2007, **23**, 9737-9744.
4. Kiyofumi Katagiri, Katsuhiko Ariga, Jun-ichi Kikuchi, *Chemistry Letters*, 1999, 661-662.
5. Patricia C. Marr, Katherine McBridea and Rachel C. Evans, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6155-6157.
6. R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, *J. Coat. Technol. Res.*, 2014, **1**, 1-35.
7. Heinz Schröder, Xiaohong Wang, Wolfgang Tremel, Hiroshi Ushijima and Werner E. G. Müller, *Nat. Prod. Rep.*, 2008, **25**, 455-474.
8. Nils Kröger and Eike Brunner, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2014, **6**, 615-627.
9. Mark Hildebrand, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 4856
10. Vikram C. Sundar, Andrew D. Yablon, John L. Grazul, Micha Ilan, Joanna Aizenberg, *NATURE*, **424**, 899.
11. Nils Kröger, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2007, **11**, 662-669.
12. Joanna Aizenberg, James C. Weaver, Monica Thanawala, Vikram C. Sundar, Daniel E. Morse, Peter Fratzl, *SCIENCE*, 2005, **309**, 275-277.
13. Siddharth Patwardhan, Niloy Mukherjee, Miriam Steinitz-Kannan, Stephen J. Clarson, *CHEM. COMMUN.*, 2003, 1122-1123.
14. Manfred Sumper, Eike Brunner, Gerhard Lehmann, *FEBS Letters*, 2005, **579**, 3765-3769.
15. Nils Kröger, Kenneth H. Sandhage, *MRS BULLETIN*, 2010, **35**, 125.
16. Kai Ewert, Ana Martin-Herranz, *ADVANCES IN GENETICS*, 2005, 223.

17. Takeo Saegusa, Hiroharu Ikeda, Hiroyasu Fujii, *Macromolecules*, 1972, **5**, 108-108.
18. Ryuichi Tanaka, Isao Ueoka, Yasuhiro Takaki, Kazuya Kataoka, Shogo Saito, *Macromolecules*, 1983, **16**, 849-853.
19. Jian-Jun Yuan and Ren-Hua Jin, *Langmuir*. 2005, **21**, 3136.
20. Ren-Hua Jin, Jian-Jun Yuan, *Chem. Comm.*, 2005, **11**, 1399.
21. Jian-Jun Yuan, Pei-Xin Zhu, Norimasa Fukazawa, and Ren-Hua Jin, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2205-2212.
22. Hiroyuki Matsukizono, Pei-Xin Zhu, Norimasa Fukazawa, Ren-Hua Jin, *CrystEngComm.*, 2009, **11**, 2695-2700.
23. Pei-Xin Zhu, Norimasa Fukazawa, Ren-Hua Jin, *small*, 2007, **3**, 394-398.
24. Ren-Hua JIN, Jian-Jun YUAN, *Polymer Journal*, 2007, **39**, 822-827.
25. Pei-Xin Zhu, Ren-Hua Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 476-482.
26. 荒井 義明 平成 26 年度 修士論文 (2015).
27. 王 文立 平成 27 年度 卒業論文 (2016).
28. 窪澤 弘樹 平成 27 年度 修士論文 (2016).
29. 阿部 佑美 平成 28 年度 卒業論文 (2017)
30. Daisuke Noda, Yoshiaki Arai, Daiki Souma, Hideo Nagashima, Ren-Hua Jin, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10793-10796.
31. Dong-Dong Yao, Ren-Hua Jin, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 2255-2263.
32. Etsuo Kokufuta, Hironori Suzuki, Ryo Yoshida, Kazunori Yamada, Mitsuo Hirata and Fumitake Kaneko. *Langmuir*, 1998, **14**, 788
33. Kazuaki Kato and Hans-Jorg Schneider. *Langmuir*, 2007, **23**, 10741.

第2章

自立円盤状ポリエチレンイミンゲルの合成、物性及び機能

2-1. 緒言

高分子の架橋反応により得られる3次元ネットワーク高分子ゲルは、固体・液体の中間的な性質を持つソフトマテリアルである。一般的に、高分子ゲルは、結合様式が異なる化学ゲルと物理ゲルに大別される¹⁻³。化学ゲルは、共有結合からなる高分子ゲルであり、機械的特性および熱安定性に優れている (Figure 2-1)。一方、物理ゲルは、イオン相互作用⁴⁻⁶、水素結合⁷⁻⁸、ヘリックス形成⁹⁻¹¹などの非共有結合によって架橋したものであり、様々な機能を有している (Figure 2-1)。これらのゲルは、吸着材¹²、エネルギー変換¹³⁻¹⁴、医療材料¹⁵⁻¹⁷などに応用することができる。

近年、天然高分子を架橋したゲル上でシリカ複合化する研究が報告されており¹⁸⁻²⁰、Janらはポリペプチドを架橋したヒドロゲルをシリカテンプレートにメソポーラスシリカを合成した¹⁹。Driskoらは、アガロースを架橋させたゲルを合成し、そのネットワーク内にシリカを充填した後、高温で焼成することにより、シリカモノリスを作製した²⁰。以上の既往研究から、高分子ゲルのシリカ複合化には、アミノ基の存在が重要であると示唆された。

代表的な合成ポリアミンの一つであるポリエチレンイミンは、多分岐型と直鎖型に

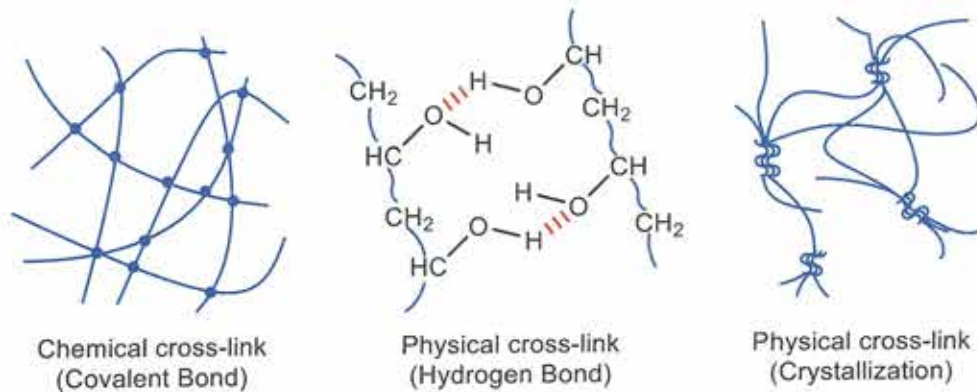


Figure 2-1. Classification polymer gel.

分類される。多分岐ポリエチレンイミン (BPEI) は、一級アミン、二級アミン及び三級アミンの3種類を有する粘性の高い非晶性ポリマーとして、工業的に多く利用されている²¹。一方、主鎖が2級アミンの繰り返しモノマーユニットからなる直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) は、結晶性ポリアミンである。これら2種類のPEIは、ドラッグデリバリー²²⁻²³、金属イオンとの錯体形成^{21,24-25}に利用される。特にLPEIは、熱水に溶解し、室温に冷却すると結晶化する。興味深いことに、その結晶構造は、ポリエチレンイミンユニットに水素結合する水分子数を調整することにより、制御できる。例えば、無水のLPEIは、二重らせんのコンフォメーションをとるが、セスキ水和物や二水和物は、結晶体がお互いにパッキングしたジグザグのコンフォメーションを形成する²⁶⁻²⁹。当研究室では、二分子の水で結晶化したLPEIがテトラメトキシシランの加水分解分解-重縮合を効率的に促進させ、ナノファイバーをベースにしたバンドル状のLPEI-シリカ複合体を生成することを見出した³⁰。またそのナノファイバー構造は、焼成によってテンプレートを除去することで、LPEIの結晶体の構造が転写されたナノチューブシリカが得られる³²。また、LPEIの熱水溶液中に酸/塩基、金属イオン、極性溶媒を添加することによりLPEIの結晶成長を制御し、それをテンプレートにシリカ複合化することで、多彩なモルフォロジーを有するシリカ作製法を確立した³¹⁻³⁵。LPEIの分子溶液に駆動される自己組織化は、シリカ系ナノ材料設計に広く展開できることが期待されている。しかしながら、LPEIを化学的に架橋した結晶性を有するゲルの合成及び機能について体系的な知見は得られていない。

そこで、第2章は、LPEIと1,6-ジブロモヘキサン化学架橋反応により自立円盤状PEIゲル (FGPEI) を合成し、その物性について調べた。さらにFGPEIをテンプレートにシリカや酸化チタンの複合化を行い、その構造特徴について調べた。

2-2. 実験

2-2-1. 試薬及び溶媒

1,6-ジブロモヘキサン (DBH)、東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノールは関東化学株式会社から購入したものを使用した。5M 塩酸、28%アンモニア水、蒸留水は和光純薬工業株式会社から購入したものを使用した。重合度 500 の LPEI はシグマアルドリッチ社から購入したポリ 2-エチル-2-オキサゾリン (PEOZ) を酸加水分解して合成したものを使用した。

2-2-2. 測定機器

- ・赤外分光光度計 (IR) : Thermo ELECTRON (株) 製 NICOLET 380 FT - IR
- ・熱重量-示差熱分析 (TG / DTA) : セイコーインスツルメンツ (株) Seiko Instruments

EXSTAR 6000 / TG / DTA 6200

(測定条件 : 窒素気流下、昇温速度 10 °C / min、開放型プラチナパン)

- ・粉末 X 線回折装置 : リガク (株) 製 RINT-UltimaIII

入射 X 線 ; Cu K α (λ =1.5406 Å) 集中法

- ・有機微量元素分析 PERKIN ELMER 社 (製) 2400II

2-2-3. LPEI (重合度 500) と 1,6-ジブロモヘキサンの反応による自立円盤状 PEI ゲル (FGPEI) の合成

3 mL ポリプロピレン製容器 に LPEI 0.39 g (5 mmol) を加え、さらに溶媒としてメタノールを加え溶解させた。溶解後、架橋剤として 1,6-ジブロモヘキサン (DBH) 38 μL (アミン当量: 0.5 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌することでゲル化した。ゲル化後はメタノール洗浄を 3 回行った。洗浄後は室温で乾燥し、白色固体を得た。

架橋剤量検討は、1,6-ジブロモヘキサン 380 μL (アミン当量: 5 mmol) または 190 μL (Br 当量: 2.5 mmol) に変えて行った。

2-2-4. FGPEI の可逆的結晶成長特性

FGPEI を 0.2 g 量り取り、溶媒としてメタノールを一定量加えて、室温 24 時間浸漬させた。浸漬後、FGPEI を取り出し、室温で 24 時間乾燥した。この操作を 10 回繰り返した後、乾燥状態と湿潤状態の FGPEI に XRD 測定を行った。

2-2-5. FGPEI とテトラメトキシシラン (TMOS) の反応によるシリカ複合体 (FGPEI@SiO₂) の合成及び焼成

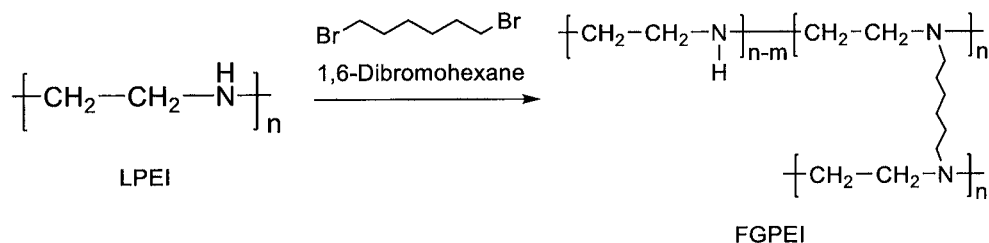
PP (ポリプロピレン製) 容器にメタノール 5 mL、TMOS 0.75 mL を加え、室温で一定時間攪拌した。その溶液に、LPEI 0.19 g (2.5 mmol) と 1,6-ジブロモヘキサン 19 μL (0.125 mmol) をメタノール 0.5 mL 中で反応させることにより得られたディスク状 GPEI-1 を加え、2 時間静置した。その後、2-プロパノールで洗浄し、室温、24 時間乾燥させ白色固体を得た。最後に、FGPEI@SiO₂ に電気炉を用いて、600 °C (昇温時間 : 1 時間、維持時間 : 1 時間) で焼成を行い、テンプレートを除去した。

2-2-6. FGPEI とチタンテトライソプロポキシド (TTIP) の反応による酸化チタン複合体 (FGPEI@TiO₂) の合成と焼成

50 mL PP (プロピレン製容器) にアセチルアセトン 1.8 mL, エタノール 0.9 mL, TTIP 1.2 mL, 蒸留水 0.1 mL を加え、一定時間攪拌した。攪拌後、2-3-1 で合成した GPEI-1 を加えて 24 時間静置した。静置後、2-プロパノールで洗浄し、室温で 24 時間乾燥した。乾燥後、褐色透明固体を得た (FGPEI@TiO₂)。最後に、FGPEI@TiO₂ に電気炉を用いて、400, 500, 600, 700, 800 °C (昇温時間 : 1 時間、保持時間 : 1 時間) でそれぞれ焼成を行い、白色粉末を得た

2-3. 結果と考察

2-3-1. FGPEI の合成と物性



Scheme 2-1. Chemical cross-linking of LPEI.

FGPEI の合成は、ポリプロピレン容器中に LPEI をメタノールで溶解させ、架橋剤に 1,6-ジブロモヘキサンを加えることで容易に得ることができる (Scheme 2-1)。最初に、1,6-ジブロモヘキサンの仕込み量 (CH₂CH₂NH/1,6-DBH 1/0.1, 1/0.5, 1/1 (mol)) に LPEI と反応させ、仕込み量の異なる 3 種類の FGPEI-1 (1/0.1), FGPEI-2 (1/0.5), FGPEI-3 (1/1) を合成した。それら 3 種類のゲルを元素分析から、架橋度を算出した。その結果、架橋剤の仕込み量に応じて架橋度を 9.8 ~ 18.8% に調整できることが分かった (Table 2-1)。FGPEI は、架橋部位である 3 級アミンと架橋していない 2 級アミンの 2 つのユニットで構成されることが考えられる。

Table 2-1. Cross-linking degrees for the gels of FGPEI-1,-2,-3 ^{a)}

Sample	Theoretical value (%) (C : H : N)	Calculate value (%) ^{b)} (C : H : N)	C / N ^{c)}	C.D. (%) ^{d)}
LPEI	30.3 : 11.4 : 17.7	33.4 : 10.3 : 18.1	1.8	-
FGPEI-1	41.1 : 11.6 : 17.7	41.1 : 11.6 : 17.4	2.3	18.8
FGPEI-2	37.5 : 11.5 : 17.5	37.4 : 10.4 : 17.7	2.1	11.6
FGPEI-3	36.3 : 11.5 : 17.2	36.3 : 10.2 : 17.3	2.0	9.8

a) The reaction was carried out with LPEI (5 mmol) and 1,6-dibromohexane (FGPEI-1, 0.12 mmol), (FGPEI-2, 0.06 mmol), (FGPEI-3, 0.03 mmol) in Methanol (0.5 mL) at r.t. for 24 h.

b) Determined by elemental analysis.

c) Weight ratio of Carbon / Nitrogen.

d) Cross-linking degree was estimated by equation of supporting information.

FGPEI は、架橋部位と PEI ユニットの両方が存在するため、ゲル状態にもかかわらず、結晶性を有していることが期待される。そこで、上述した架橋剤の仕込み量を変えて合成した FGPEI を XRD で測定し、比較に LPEI も併せて Figure 2-2 に示した。いずれの FGPEI も全て LPEI と同様の結晶性であり、2 分子の水による水和結晶体に起因するコンフォメーションをとっていた。また架橋剤の量が多いほど、回折パターン強度が低下傾向を示した。これは、FGPEI の架橋度が増加することにより、結晶性を示すエチレンイミンユニット数が減少するためと考えられる。以上の結果から、FGPEI は、ゲル状態を維持しながらも結晶性を有していることが明らかとなった。

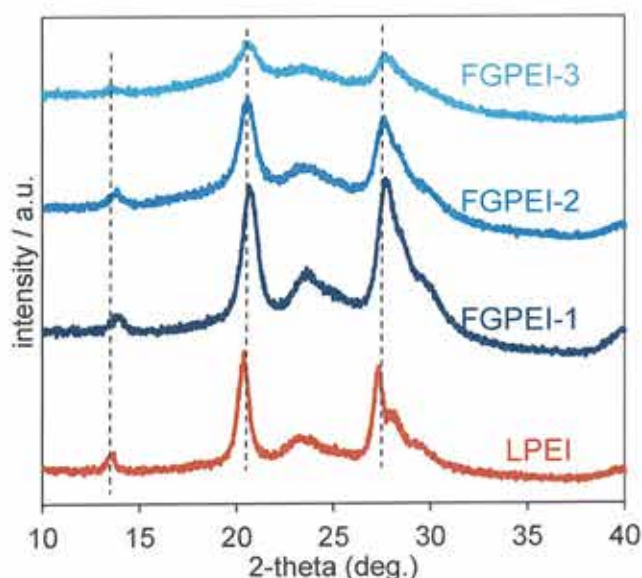


Figure 2-2. XRD patterns of FGPEI-1, -2, -3 and LPEI.

FGPEI の特性をさらに追及するべく、FGPEI をメタノールに膨潤させ、さらに室温で乾燥させる操作を 10 回繰り返した後、その乾燥状態の FGPEI を XRD で測定すると、LPEI と同様の回折パターンを示した。このことから、FGPEI は、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を有していることが明らかとなった (Figure 2-3)。架橋度の最も低い FGPEI-1 が、シリカや酸化チタン析出において最も有利と考えられるため、シリカ及び酸化チタン複合化は、全て FGPEI-1 を用いた。

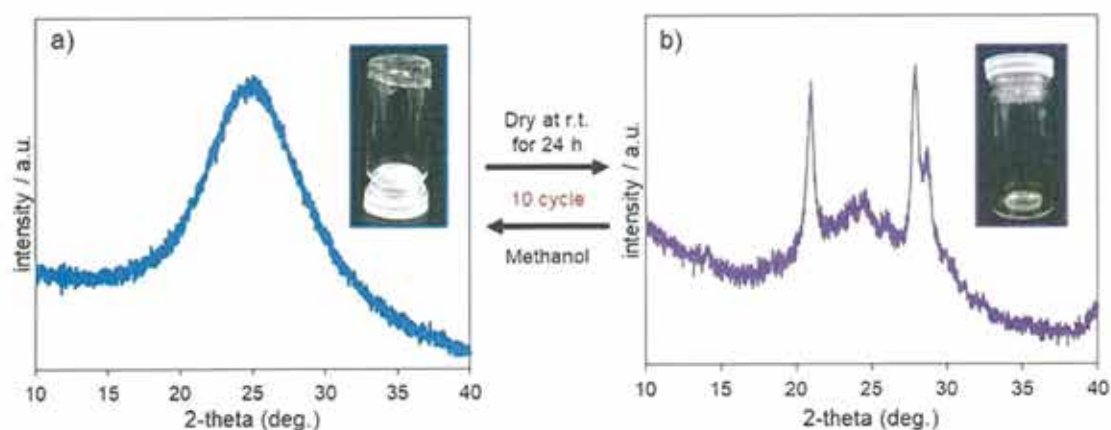


Figure 2-3. Photo images and XRD patterns of FGPEI both in swollen (a) and dried (b) state.

2-3-2. FGPEI のシリカ複合化

FGPEI は LPEI 由来の結晶性を有することから、シリカ複合化のテンプレートとして機能できると予想される。そこで、FGPEI のシリカ複合化を試みた。メタノール、エタノール及び 2-プロパノールを溶媒に TMOS を溶解させたシリカソースに円盤状に固めた FGPEI を 2 時間浸漬させるだけで容易にシリカ複合体 (FGPEI@SiO₂) 合成した (Figure 2-4)。FGPEI は、円盤状を崩さず、そのまま均一にシリカ析出し、透明性のある円盤状シリカ複合体を得ることができた。さらに Table S2-1 から、反応溶媒、反応時間、TMOS の量を変化させることで、シリカ析出量を調整できた。この反応系を通して FGPEI は、水の添加を必要とせず、アルコール媒体中でシリカの析出できることが明らかとなった。

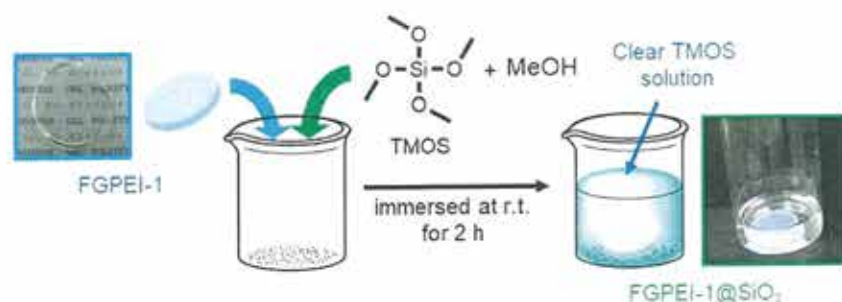


Figure 2-4. Schematic representation of the process of deposition of silica on FGPEI-1.

円盤状の FGPEI@SiO₂ を 600 °C で焼成すると、円盤状を保持することができ、その表面は、約 20 nm のシリカナノ粒子が集合してなるモノリス構造体を示した (Figure 2-5)。また、その焼成体は、焼成前と比較して、窒素吸着量と BET 表面積の増加及び細孔半径の低下が明瞭であった。これは、焼成によるテンプレート除去が寄与したと示唆される。

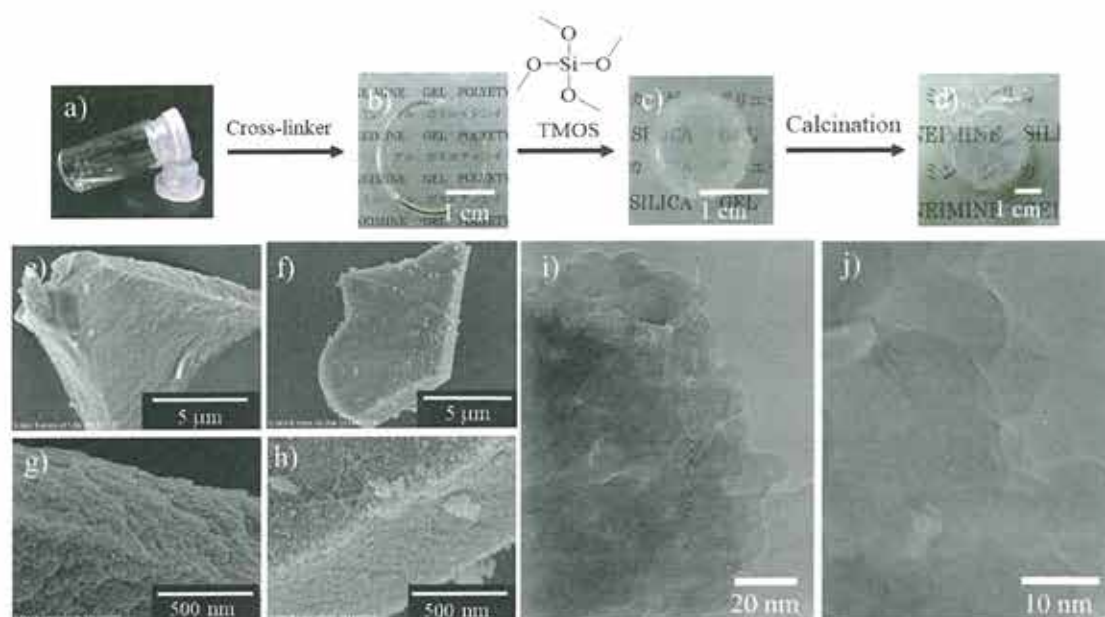


Figure 2-5. Photo images of (a) LPEI solution in methanol. Disk-mold, (b) FGPEI-1, (c) FGPEI-1/SiO₂, (d) calcined FGPEI-1/SiO₂, SEM images and their magnification of (e, g) FGPEI-1/SiO₂ and (f, h) calcined FGPEI-1/SiO₂, TEM images and their magnification of (i, j) calcined FGPEI-1/SiO₂.

結晶性ゲルであることの重要性について追及するために、結晶性を有していないブランチ型のポリエチレンイミンをメタノール中で溶解し、ジブロモヘキサンを加え、結晶性を有していないブランチ型ポリエチレンイミンゲル (GBPEI) を合成した。このゲルも円盤状へと成型できるが、メタノール中でシリカ複合化すると、円盤状を保持できなくなり、形状崩壊が起こった。その焼成シリカの BET 表面積を測定すると 370 m²/g であることから、FGPEI よりも低いことが分かった (Figure S2-1)。FGPEI は、結晶性が無いと、自立性を失い、シリカ複合化時は、円盤状を保持できなことが判明した。

2-3-3. FGPEI の酸化チタン複合化

FGPEI はシリカだけでなく、酸化チタンの複合化も可能であると期待される。そこで、FGPEI の酸化チタン複合化を検証すべく、TTIP をアセチルアセトンに溶解させたチタンソースに FGPEI を浸漬させることで、酸化チタンを析出させた。テンプレートの除去と酸化チタンの結晶成長を確認するために、400 ~ 800 °C で焼成した酸化チタンの XRD を測定した (Figure 2-6)。その結果、400 °C 及び 500 °C ではアナターゼ相、600 °C 及び 700 °C ではアナターゼとルチルの混相、800 °C では完全なルチル相に変化した。このことから、焼成温度を変えることで酸化チタンの結晶成長をチューニングできることが分かった。また SEM-EDX より、400 °C 焼成した酸化チタンの大きなモノリス上に均一に酸化チタンが存在し、チタンは 44.5%、酸素は 55.4% であった。焼成温度を上昇させるにつれて、50 nm 以下のナノ粒子が集合し、200 ~ 300 nm のネットワーク集合体へと成長した (Figure S2-2)。以上の検証より、FGPEI の酸化チタン複合化は、直接、ポーラスネットワーク構造を表面に有するモノリス状酸化チタンを合成するテンプレートとして機能したことが明らかとなった。

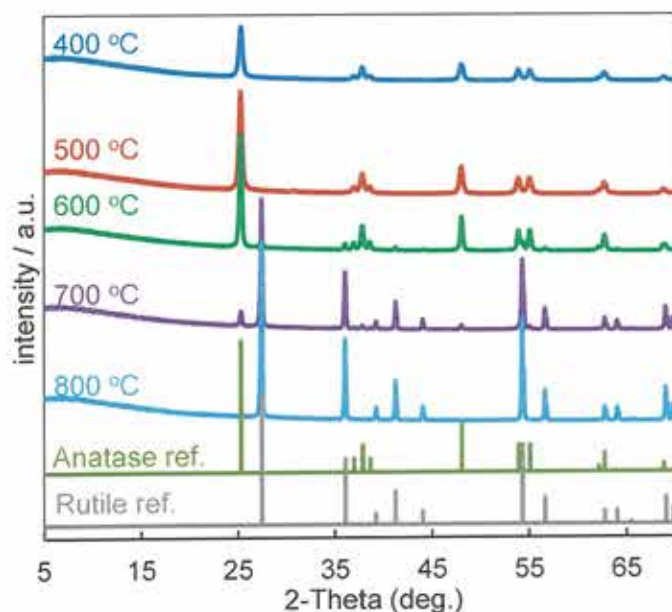


Figure 2-6. XRD patterns of prepared TiO₂ with different calcination temperatures.

2-4. 結論

自立円盤状 PEI ゲルは、円状の容器の形の中にて、LPEI と架橋剤をメタノール中で反応させることにより、簡便に合成することができた。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、いずれの架橋剤で反応しても結晶性が発現した。この結晶性は 2 分子の水が水素結合してなる LPEI のパッキング構造に起因しており、FGPEI 内部に保持していることが示唆された。また FGPEI は、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を有することが明らかとなった。円盤状の FGPEI は、シリカ及び酸化チタン複合化の触媒的テンプレートとして機能し、シリカの場合、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維持できた。酸化チタンでは、焼成温度によりアナターゼ相あるいはルチル相など酸化チタンの結晶成長を制御できると同時に、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。FGPEI は、大きな自立空間と触媒的テンプレート機能を兼ね備えており、LPEI とは異なる複合化ルートを導くことができた。

2-5. 参考文献

1. Y. Osada, K. Kajiwara, *Gel Handbook*, 1997, 4-16, NTS press.
2. S.-K. Ahn, R. M. Kasi, S.-C. Kim, N. Sharma and Y. Zhou, *Soft Matter*, 2008, **4**, 1151-1152.
3. N. M. Sangeetha and U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 821-822.
4. R. Russo, M. Malinconico, and G. Santagata, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 3193-3197.
5. J. Shi, Y. Gao, Ye Zhang, Y. Pan, and B. Xu, *Langmuir*, 2011, **27**, 14425-14431.
6. J. Krishnamurthi, T. Ono, S. Amemori, H. Komatsu, S. Shinkai and K. Sada, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1571-1573.
7. S. Jin, M. Liu, F. Zhang, S. Chen, A. Niu, *Polymer*, 2006, **47**, 1526-1532.
8. K. P. Nair, V. Breedveld, and M. Weck, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3429-3438.
9. H. Goto, H. Q. Zhang, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2516-2523.
10. X. Du, J. Liu, J. Deng and W. Yang, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1030-1038.
11. Y. Okazaki, J. Cheng, D. Dedovets, G. Kemper, M-H. L. Delville, M-C. Durrieu, H. Ihara, M. Takafuji, E. Pouget, and R. Oda, *ACS NANO*, 2014, **7**, 6863-6872.
12. X. Chang, D. Chen, X. Jiao, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 7721-7725.
13. M. Taira, H. Furuuchi, S. Saitoh, Y. Sugiyama, S. Sekiyama, Y. Araki, Y. Tabata, *J. Oral Rehab.*, 2005, **32**, 382-387.
14. H. Fei, C. Yang, H. Bao, G. Wang, *J. Power Sources*, 2014, **266**, 488-495.
15. S. Kelkar, K. Pandey, S. Agarkar, N. Saikhedkar, M. Tathavadekar, I. Agrawal, R. V. N. Gundloori, S. Ogale, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2707-2714.
16. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 117-126.
17. J. A. Beamish, J. Zhu, K. K-Marchant, R. E. Marchant, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2010, **2**, 441-450.
18. G. N. Grover, R. L. Braden, and K. L. Christman, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2937-2942.
19. G. L. Drisko, X. Wang, R. A. Caruso, *Langmuir*, 2011, **27**, 2124-2127.

20. J.-S. Jan, P.-S. Chen, P.-L. Hsieh, Via Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2012, **4**, 6865-6874.
21. S. Kobayashi, H. Shirasaka, K.-D. Suh, H. Uyama, *Polymer J.*, 1990, **5**, 442-446.
22. M. Neu, J. Sitterberg, U. Bakowsky, T. Kissel, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 3428-3438.
23. G. Wang, H. Yin, J. Cheuk Yin Ng, L. Cai, J. Li, B. Z. Tang B. Liu, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 5297-5304.
24. V. N. Kislenco L. P. Oliynyk, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 914-922.
25. W. Maketon, C. Z. Zenner, K. L. Ogden, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 2124-2129.
26. J.-J. Yuan, R.-H. Jin, *Langmuir*, 2005, **21**, 3136-3145.
27. Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Saegusa, H. Ikeda, *Macromolecules*, 1981, **14**, 315-321.
28. Y. Chatani, T. Kobatake, H. Tadokoro, R. Tanaka, *Macromolecules*, 1982, **15**, 170-176.
29. Y. Chatani, T. Kobatake, H. Tadokoro, *Macromolecules* 1983, **16**, 199-204.
30. R.-H. Jin and J.-J. Yuan, *Chem. Commun.*, 2005, 1399-1401.
31. J.-J. Yuan, P.-X. Zhu, N. Fukazawa, R.-H. Jin, *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**, 2205-2212.
32. J.-J. Yuan, P.-X. Zhu, D. Noda, R.-H. Jin, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2013, **4**, 793-804.
33. R.-H. Jin, J.-J. Yuan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2160-2170.
34. P.-X. Zhu, N. Fukazawa, R.-H. Jin, *Small*, 2007, **3**, 394-398.
35. H. Matsukizono, P.-X. Zhu, N. Fukazawa, R.-H. Jin, *CrystEngComm.*, 2009, **11**, 2695-2700.

2-6. Supporting information

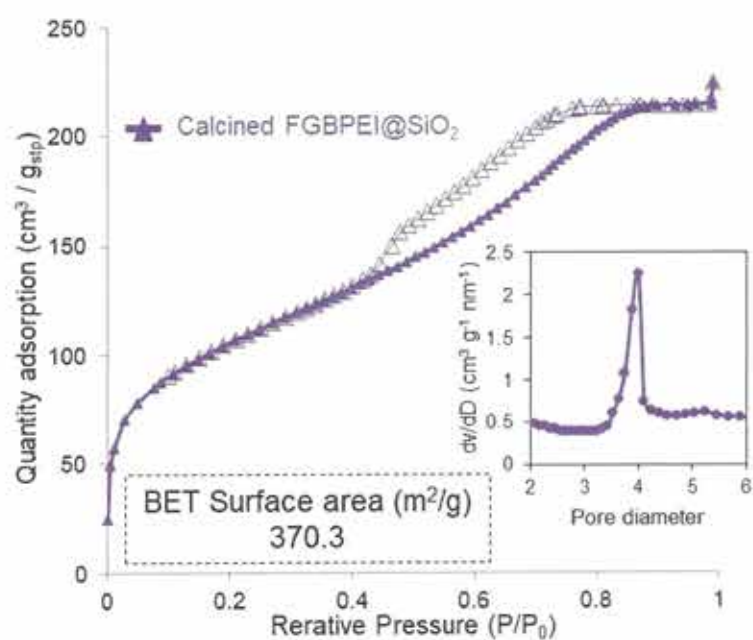


Figure S2-1. N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distributions of calcined FGBPEI@SiO₂. Open dot: Desorption, Close dot: Adsorption.

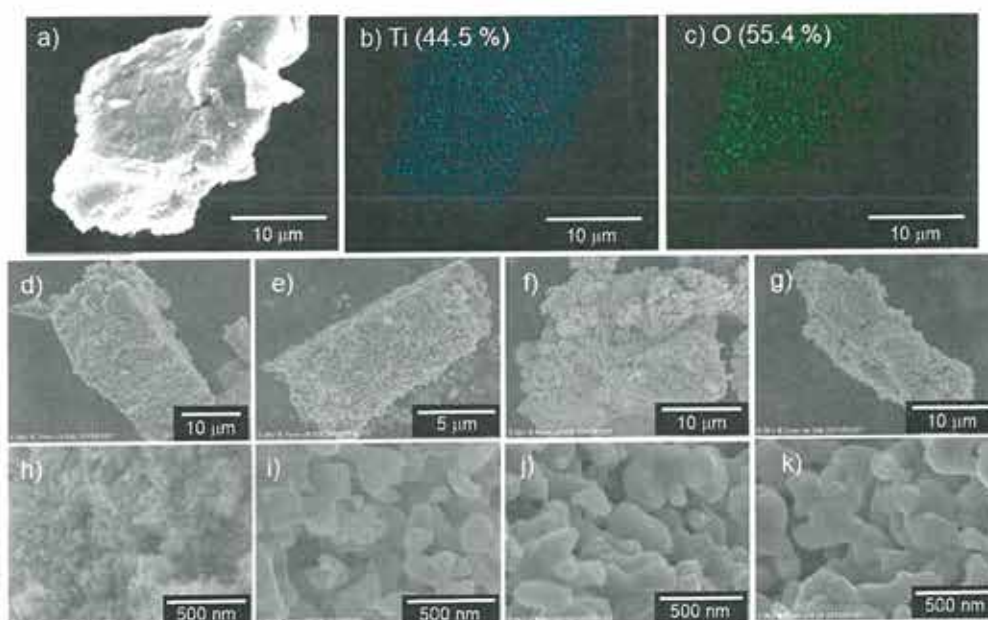


Figure S2-2. SEM and EDX mapping images and their magnification of TiO₂ with different calcined temperature. (a, b, c) 400 °C, (d, h) 500 °C, (e, i) 600 °C, (f, j) 700 °C, (g, k) 800 °C.

Table S2-1. Amount of silica in hybrid of FGPEI-1@SiO₂ prepared under various conditions.

Run	Solvent	Reaction time (min)	Silica source (mL)	Silica ratio (%) ^{a)}
			TMOS : solvent	Organic / Inorganic
1	Methanol	30	5 : 0.75	63 / 37
2	Methanol	45	5 : 0.75	59 / 41
3	Methanol	60	5 : 0.75	51 / 49
4	Methanol	90	5 : 0.75	45 / 55
5	Methanol	1440	5 : 0.75	37 / 63
6	Water	120	5 : 0.75	40 / 60
7	Ethanol	120	5 : 0.75	46 / 54
8	2-Propanol	120	5 : 0.75	69 / 31
9	Methanol	120	5 : 0.75	39 / 61
10	Methanol	120	5 : 0.5	43 / 57
11	Methanol	120	5 : 0.25	50 / 50
12	Methanol	120	5 : 0.12	68 / 32
13	Methanol	120	5 : 0.06	87 / 13

a) Determined by TGA.

第3章

サブ5 μm ゲル重合開始剤からなる直鎖状ポリエチレンイミンが グラフトしたポリスチレンマイクロゲルの合成とシリカテンプレート機能

3-1. 緒言

水溶性及び非水溶性の球状マイクロゲルは、コーティング膜、触媒担体、生体医療材料などの様々な応用で幅広く利用されている¹⁻⁹。構造制御されたマイクロゲルの合成方法として、エマルジョン重合¹⁰⁻¹¹、分散重合¹²⁻¹⁴、沈殿重合¹⁵⁻¹⁶、懸濁重合¹⁷⁻¹⁸及びシード分散重合がある。¹⁹ (Table 3-1)。非水溶性のマイクロゲルを設計する際に、モノマーとして、スチレン (St) や4-クロロメチルスチレン (CMS) がよく用いられる。ナノ粒子合成に有用なエマルジョン重合や沈殿重合では重合因子が多くなるため、それらの重合法は粒子サイズが制御されたマイクロゲル合成に最適ではない¹⁶。一方、4-クロロメチルスチレンの分散重合は1~3 μm サイズに制御された機能性官能基であるクロロメチル基 (-CH₂Cl) を有するマイクロゲルを合成することができる手法である^{21,22}。当研究室は、クロロメチル基を有する非水溶性マイクロゲルに着目し、2-メチル-2-オキサゾリンの重合開始剤として非水溶性マイクロゲルを用いることで、水溶性のマイクロゲルに変換しようと考えた。

ポリ(2-オキサゾリン) (POZ) はスマートポリマーとして周知されており、分子設計次第で、熱、pH、溶媒などの外部刺激に応答することができる水溶性あるいは両親媒

Table 3-1. Types of different polymerization methods and typical particle sizes

Method	initialial system	Particle size (nm)	Stabilization
Emulsion	Oil-in-water emulsion	50 - 1000	Surfactants
Surfactant-free emulsion	Oil-in-water emulsion	50 - 1000	Charges on initiators
Dispersion	Aqueous solution or organic solution	1000 - 15000	Electro statically (aqueous) Sterically (organic)
Microemulsion	Oil-in-water emulsion micro-emulsion	10 - 100	Surfactants
Precipitation	Marginal solvents	50 - 1000	Low monomer content

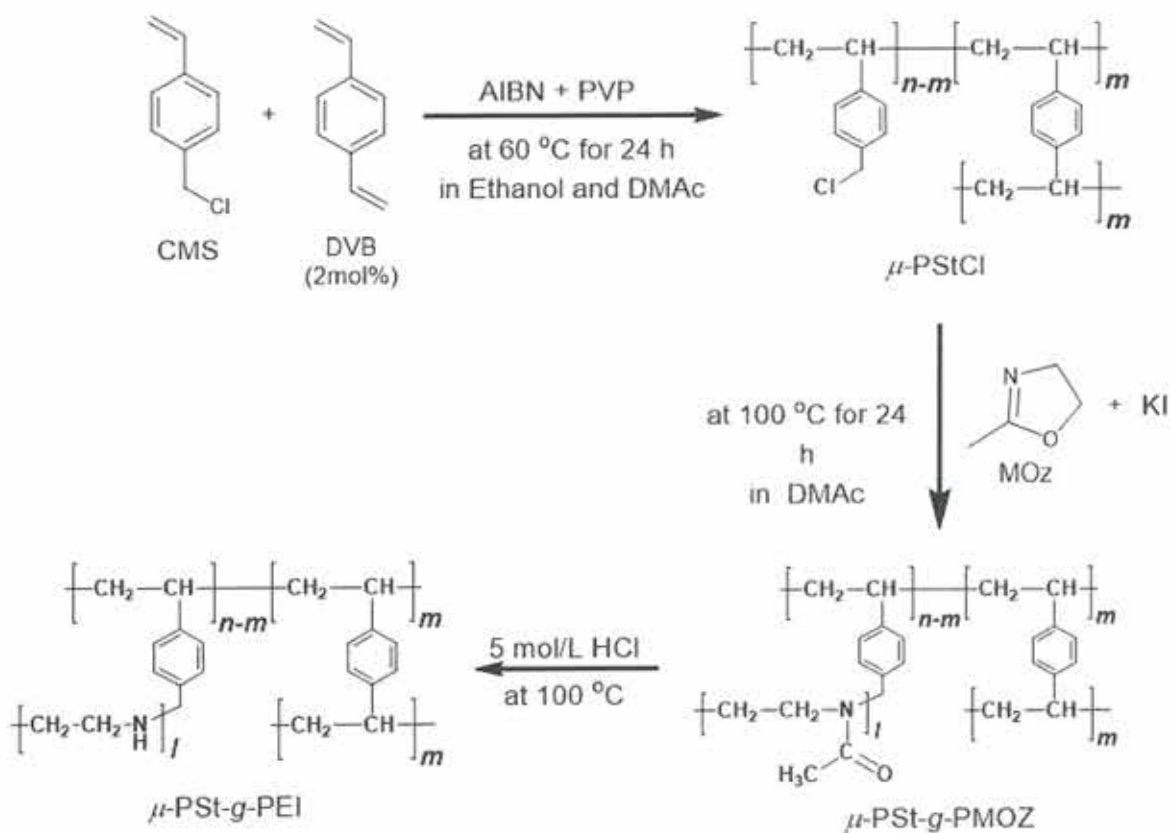
性のポリマーを合成することができる²³。POZは、求電子剤あるいはルイス酸存在下において環状の2-オキサゾリンのカチオン開環重合によって得られる²⁴⁻²⁶。この重合はリビング重合であるため、ジブロック共重合体²⁵⁻²⁶、トリブロック共重合体²⁷⁻²⁹、星形ポリマー³⁰⁻³³、櫛型ポリマー³⁴⁻³⁷などのトポロジーの異なるPOZ設計が可能である。POZの分子設計に関しては、1980年初頭に小林らにより、親水性モノマーに2-メチル-2-オキサゾリンや2-エチル-2-オキサゾリン、疎水性モノマーに2-フェニル-2-オキサゾリンや2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン、2-*n*-オクチル-2-オキサゾリンなどを用いた両親媒性ブロック共重合体の合成が確立された⁴⁰。さらに、Nuykenらは、ポリイソブテンとポリ(*p,m*-クロロメチルスチレン)からなるランダムコポリマーをマクロ開始剤として、2-メチル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合を行うことで両親媒性グラフト共重合体の合成を報告した⁴¹。我々もまた、ポルフィリンをコアにした星形ポリ(2-オキサゾリン)の合成について報告した^{13, 42-44}。2000年以降には、Hoogenboomらは、マイクロ波照射やロボットによる自動合成技術を利用した2-オキサゾリンの新たな重合手法を開発した⁴⁵⁻⁴⁷。これらの研究成果は、ポリオキサゾリン化学に強烈なインパクトを残し、バイオミメティック高分子を発展させるにおける新たな光明を投げた。2-オキサゾリンモノマーの重合において、塩化ベンジル系の求電子剤は、ターゲットとするポリ(2-オキサゾリン)の開始剤として用いられる。従って、クロロメチルスチレン残基を有するポリマーは、2-オキサゾリン重合における最適なマクロ開始剤である^{34, 36}。すでに我々は、ポリ(クロロメチルスチレン)ブロック有するホモポリマーあるいはブロック共重合体をマクロ開始剤とし、制御された様式でくし型系ポリ(2-オキサゾリン)の合成を報告した⁴⁸。

ポリ(2-オキサゾリン)骨格の特徴は、側鎖にアシル基が結合したポリエチレンイミンで構成されていることである。したがって、ポリ(2-オキサゾリン)を加水分解すれば、第二級アミンからなる直鎖状ポリエチレンイミン[-CH₂CH₂-NH-] (LPEI)に容易に構造転換が可能である⁴⁹。ポリ(2-オキサゾリン)の誘導体であるLPEIは、水性媒体

中にて、結晶化を駆動力とする自己組織化により、様々なモルフォロジーのナノ構造凝集体を形成する独自の特性を有する。我々はこの特徴に注目し、バイオミネラリゼーションプロセスを介して LPEI ケミストリーの開発に取り組んでいる。これまでに LPEI ナノ結晶体を酸化チタンあるいはシリカ析出における触媒的テンプレートとして用いることで、モルフォロジー制御されたナノ構造体を設計するための新規プロセスを確立した。このプロセスにおいて、直鎖型、星型あるいはくし型のように異なる構造次元の LPEI を用いることで、様々なモルフォロジーのシリカ材料を創り出すことが可能である⁵⁰⁻⁵²。

そこで、第3章では、新たな PEI 誘導体である 2~2.5 μm のポリエチレンイミンマイクロゲル ($\mu\text{-PSt-g-PEI}$) を3段階で合成した (Scheme 3-1)。初めにモノマーとしてポリクロロメチルスチレン (PCMS)、分散安定剤にポリビニルピロリドン (PVP)、架橋剤にジビニルベンゼン (DVB)、開始剤にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用い、分散重合法にてポリクロロメチルスチレンのマイクロゲル ($\mu\text{-PStCl}$) を合成した。また綺麗かつ単分散な $\mu\text{-PStCl}$ の合成条件を探索するため、分散安定剤、重合溶媒、架橋剤の仕込み比を変えて重合検討した。次に $\mu\text{-PStCl}$ を固体重合開始剤、2-メチル-2-オキサゾリンをモノマーとしたカチオン開環重合により、ポリスチレンマイクロスフィアにグラフトされたポリオキサゾリン ($\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$) を合成後、酸加水分解を経て $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ を得た。一連の合成したマイクロゲルの分散性を調べるために極性-非極性溶媒 (水-クロロホルム) 中での分散挙動を観察した。

$\mu\text{-PSt-g-PEI}$ のテンプレート機能を検証するため、無機ソースであるテトラメトキシシラン (TMOS) を用い、様々な条件にてシリカ複合化した。また高温焼成を経て、テンプレートを除去した。さらに焼成したシリカは、アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) によるシリカエッチングを施し、その内部構造を明らかにした (Figure 3-1)。



Scheme 3-1. Synthetic route from $\mu\text{-PStCl}$ to $\mu\text{-PSt-g-PEI}$

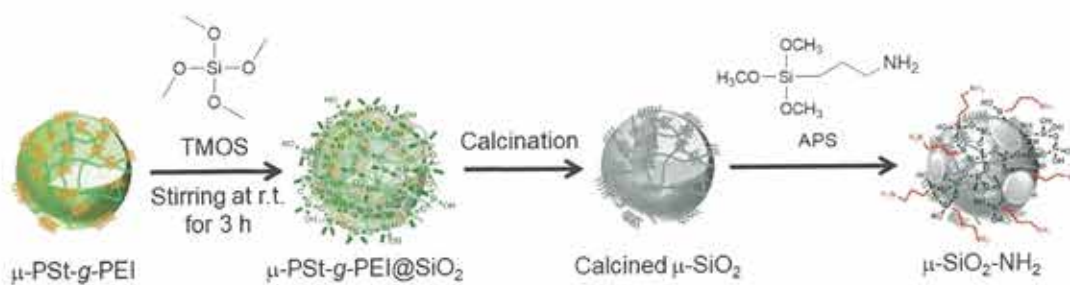


Figure 3-1. Preparation procedure from $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ to silica by hybridization and

3-2. 実験

3-2-1. 試薬及び溶媒

4-クロロメチルスチレン (CMS, >90%)、ジビニルベンゼン (DVB, *m*- and *p*- mixture, >50%)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN, >98%)、アクリルアミド (AA, >98%)、テトラメトキシシラン (TMOS, >99%)、アミノプロピルトリメトキシシラン (APS, >99%) は、東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。2-メチル-2-オキサゾリン (MOZ, >98%)、ポリ 2-エチル-2-オキサゾリン (PEOZ) ($M_w = 50000$, >98%)、アルミナ (activated, neutral Brockmann I) はシグマアルドリッチから購入したものを使用した。クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノールは関東化学株式会社から購入したものを使用した。ポリビニルピロリドン K25 (PVP K25, >98%) ($M_w = 25000$)、PVP K60 ($M_w = 160,000$, >98%)、PVP K90 ($M_w = 360000$, >98%) 超脱水ジメチルアセトアミド (DMAc, >98%)、ヨウ化カリウム (KI, >98%)、5M 塩酸、28%アンモニア水、蒸留水、水酸化ナトリウムは和光純薬工業株式会社から購入したものを使用した。CMS はアルミナカラムでろ過することにより精製した。DVB は 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液にて抽出精製した。AIBN はエタノールで再結晶した。MOZ は常圧蒸留で精製した。他の試薬は精製せずにそのまま使用した。

3-2-2. 測定機器

- ・赤外分光光度計 (IR) : JASCO (株) 製 FT-IR-4600

KBr 錠剤法にて、サンプルと KBr を混合し、プレス製錠したものを測定した。

- ・ ^{13}C 核磁器共鳴装置 (^{13}C CP/MAS NMR) : 400 MHz ; 日本電子 (株) 製 JEOL ECA-400

- ・ ^{29}Si 核磁器共鳴装置 (^{29}Si DD/MAS NMR) : 400 MHz ; 日本電子 (株) 製 JEOL ECA-400

- ・有機微量元素分析 PERKIN ELMER 社 (製) 2400II
- ・粉末 X 線回折装置 : リガク (株) 製 RINT-UltimaIII
入射 X 線 ; Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) 多層膜平行ビーム法
走査範囲: $2\theta = 5 \sim 40^\circ$
- ・電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) : (株) 日立ハイテクノロジーズ HITACHI
SU8010

シリコンウエハーあるいはガラスプレート基板の上にカーボンテープ等を貼り付け、その上に試料を載せて観察した

- ・動的光散乱測定器 : 大塚電子 (株) 製 FPAR-1000 (キユムラント解析)
- ・マグネトロンスパッタ装置 : 日本電子 (株) 製 JEOL JEC-3000FC

(Target metal: Pt, Current: 40 mA, Irradiation time: 40 sec)

- ・焼成炉 : (株) いすゞ製作所製 VTDW-2R
- ・比表面積・細孔分布測定装置 : 島津製作所 (株) SHIMADZU Tristar300

3-2-3. 実験操作

3-2-3-1. ポリクロロメチルスチレンマイクロゲル (μ -PStCl) の合成

詳細な μ -PStCl の合成条件の一例を次に示す。100 mL の2つロナスフラスコに PVP K25 0.6 g 及び溶媒にエタノール 50 mL、DMAc 6 mL を加え、溶解するまで室温で攪拌した。次に、精製した CMS 2.8 mL (19.6 mmol) と DVB 40 μ L (0.4 mmol) を加えて 20 分間窒素バブリングを行った。その後、攪拌しながら 60 °C に加熱したところに、エタノール 3 mL に溶解した AIBN 0.06 g (0.35 mmol) を加え 60 °C で 24 時間重合反応を行った。重合反応後、生成物を遠心分離で固相分離した。得られた固体にメタノール洗浄-遠心分離を 3 回繰り返し行い、60 °C で一晩減圧乾燥させ、白色粉末を得た。

この条件をもとに、共溶媒として DMAc (6 mL), 重合溶媒にメタノール (50 mL)、2-プロパノール (50 mL)、分散安定剤に PVP 0.6 g (K30, K90), PEOZ 0.6 g ($M_w = 50000, 500000$), HPC 0.6 g ($M_w = 160000, 620000$)、DVB の仕込み量などを変えて μ -PStCl を合成し、その合成条件を Table S3-1 に示した。

3-2-3-2. μ -PStCl を重合開始剤とした MOZ のカチオン開環重合における μ -PSt-g-PMOZ の合成

25 mL の2つロナスフラスコに μ -PStCl 0.2 g (1.33 mmol, Cl 当量)、KI 0.6 g (モル数記載)を加え、窒素置換を行った。次に、DMAc 15 mL を加え、100 °C で 10 分間攪拌した後に、MOZ 5.5 mL (66.5 mmol) を加え、100 °C で 24 時間重合反応を行った。重合終了後、生成物を遠心分離により、固相分離した。得られた固体にメタノール洗浄-遠心分離を 3 回行い、60 °C で一晩減圧乾燥させ、薄褐色固体粉末を得た。

3-2-3-3. μ -PSt-g-PMOZ の酸加水分解における μ -PSt-g-PEI の合成

50 mL フラスコに μ -PSt-g-PMOZ 1.0 g と 5M 塩酸 30 mL を加えて 100 °C で 8 時間攪拌した。反応終了後、固体を遠心分離し、メタノールで洗浄後、50 mL アンモニア

水を加え、室温で 24 時間攪拌した。得られた固体生成物を桐山ろ過にて濾別し、蒸留水及びアセトンで 2 回ずつ洗浄した。洗浄後、室温で一晩乾燥し、薄褐色粉末固体を得た。

3-2-3-4. μ -PSt-g-PEI をテンプレートにしたシリカ複合化及び焼成検討 (μ -PSt-g-PEI/SiO₂)

50 mL スクリュー管に μ -PSt-g-PEI (50 mg) と溶媒として水 (20 mL) を加え、完全に分散するまで攪拌した。その後、TMOS (1 mL) を添加し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、沈殿物を遠心分離機にて固相分離し、アセトン洗浄-遠心分離を 2 回行った。洗浄後は、室温下で一晩乾燥し、黄白色粉末を得た。

溶媒検討は、 μ -PSt-g-PEI をメタノール、エタノール、アセトン (20 mL) にそれぞれ分散させ、TMOS (1 mL) と水 (0.5 mL) を添加し、室温で 3 時間攪拌した。

焼成検討は、様々な水性媒体及び反応温度を変えて合成した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ をるつぼに入れて、700, 800, 900 °C (昇温時間 : 1 h, 保持時間 : 1 h)、でそれぞれ焼成し、白色粉末を得た。

3-2-3-5. アミノプロピルトリメトキシシランを用いた焼成シリカのエッチング

10 mL ナスフラスコに様々な条件で得た焼成シリカ (30 mg)、またアミノプロピルトリメトキシシラン (0.5 g) と蒸留水 (7.5 mL) を加えて、75 °C で 8 時間攪拌した。反応終了後、沈殿物を遠心分離 (4000 rpm, 5 min) にて固相分離した。沈殿物は、アセトンで洗浄-遠心分離を 2 回行い、室温で一晩乾燥した。シリカエッチング後のサンプルを SEM にて観察した。

メタノールから得た焼成シリカ (30 mg) をエッチングする場合、アミノプロピルトリメトキシシラン (1 g) と蒸留水 (7.5 mL) 中にて、100 °C で 24 時間攪拌した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. μ -PStCl の合成における分散重合検討

μ -PStCl を合成するために架橋剤量、反応溶媒、安定剤の種類などを変え、分散重合を行った。反応条件は Table S3-1、SEM 画像を Figure S3-1 に示した。この検証から、架橋剤量及び安定剤の種類が粒子形態を大きく左右する重要な反応因子であると判明した。Table S3-1 の条件中で、最も単分散で、粒子径も一定で、粒子表面も平滑な μ -PStCl の合成条件は、Table 3-2 に示した通りとなる。この条件で合成した μ -PStCl を以降の実験に使用した。

Table 3-2 Recipes of the preparation of μ -PStCl

CMS (mol) ^{a)}	DVB (mol) ^{b)}	PVP (g) ^{c)}	AIBN (mol) ^{d)}	Yield (%)	Diameter ^{e)} (mm)
19.6	0.4	0.6	0.35	48	1.54 (± 0.19)

Polymerization were carried out in ethanol-DMAc (50/6 v/v) at 60 °C for 24 h under N₂ atmosphere

(a) 4-Chloromethylstyrene.

(b) Divinylbenzene.

(c) Polyvinylpyrrolidinone.

(d) 2,2'-Azobis(isobutyronitrile).

(e) Estimated by SEM.

3-3-2. μ -PSt-g-PEI の合成

Scheme 3-1 に示すように μ -PSt-g-PEI は 3 段階のルートで合成された。 μ -PStCl を開始剤に 2-メチル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合を行い、ポリスチレンにグラフトしたポリメチルオキサゾリン (μ -PSt-g-PMOZ) を得た。最後に μ -PSt-g-PMOZ を酸加水分解及びアンモニア処理を施し、 μ -PSt-g-PEI を合成した

一連のポリマー粒子の FT-IR スペクトルを Figure 3-2 に示した。 μ -PStCl は、オキサゾリン重合に重要な開始末端である $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基が存在するため、 676 cm^{-1} に C-Cl の伸縮振動、 1265 cm^{-1} に C-Cl の変角振動に帰属されるピークが検出された。オキサゾリン重合後は、Cl 末端の消失に伴い、 1650 cm^{-1} にカルボニル基 (C=O) に起因する新たなピークが出現した (Figure 3-2a, b)。最後、加水分解を経て、 3300 cm^{-1} にアミン ($-\text{NH}$)

に由来する伸縮振動が観測された (Figure 3-2c)。

^{13}C CP/MAS NMR スペクトルから、 $-\text{Cl}$ 末端からポリオキサゾリン、ポリエチレンイミンへと構造変換される中で、各々の主要ピークの消失と発現を観測した。 $\mu\text{-PStCl}$ の 50 ppm のクロロメチル基 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) がカチオン開環重合によって完全消失し、メチル基の 20 ppm ($-\text{CH}_3$) とカルボニル基の 175 ppm ($-\text{C}=\text{O}$) に帰属される新たなピークが現れた (Figure 3-3a, b)。さらに酸加水分解を施すと、オキサゾリンユニットから構造変換されてなるエチレンイミンユニット ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$) に帰属される新たなピークを検出した (Figure 3-3b, c)。以上の結果を踏まえ、一連の μ ゲルの化学構造は、それぞれ特有の官能基あるいはポリマーユニットを備えていることが分かり、 $\mu\text{-PStCl}$ から $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ への合成ルートは、滞りなく進行できることが示唆された。

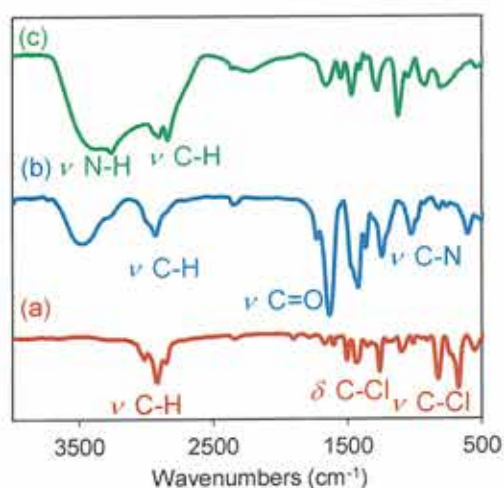


Figure 3-2 . FT-IR spectra of (a) $\mu\text{-PSt-g-PCMS}$, (b) $\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$ and (c) $\mu\text{-PSt-g-PEI}$.

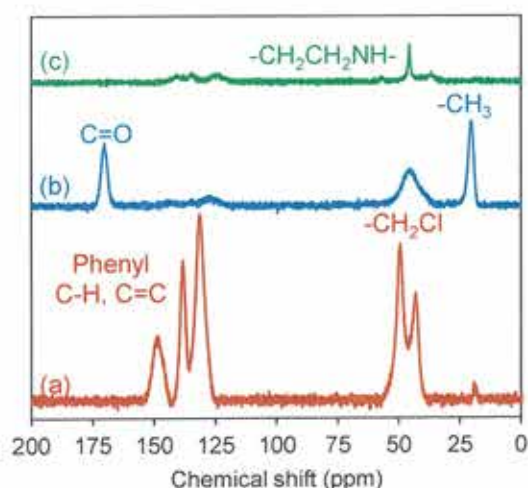


Figure 3-3. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of (a) $\mu\text{-PStCl}$, (b) $\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$ and (c) $\mu\text{-PSt-g-PEI}$.

元素分析から、マイクロゲル中に含まれる元素含有量 (mmol/g) を算出した (Table S3-2)。 $\mu\text{-PStCl}$ に含まれる $-\text{Cl}$ は 6 mmol/g であり、これをベースにポリオキサゾリンの重合度を設定することが可能となった。ポリオキサゾリンの重合度を 20, 50, 100 を目安に、開始剤である $\mu\text{-PStCl}$ の $-\text{Cl}$ 末端に対して、MOZ の仕込み量を変えることにより、カチオン開環重合を実施し、重合度の異なる $\mu\text{-PSt-g-PMOZ}$ を合成した。仕込み比 ($-\text{Cl} / \text{MOZ} = 1 / 20$ (mmol)) の場合、収量が 0.9 g であった。一方、仕込み比 ($-\text{Cl} / \text{MOZ} = 1 / 20$ (mmol)) の場合、収量が 0.9 g であった。一方、仕込み比 ($-\text{Cl} / \text{MOZ} = 1 / 20$ (mmol)) の場合、収量が 0.9 g であった。

Cl / MOZ = 1 / 50 (mmol)), 100 (-Cl / MOZ = 1 / 100 (mmol)) の場合の収量は 1.9 ~ 2.0 g であり、重合度 50 まで、収量の増加が伺えた。重合度 50 目安の μ -PSt-g-PMOZ を酸加水分解して得られた μ -PSt-g-PEI も μ -PSt-g-PMOZ と同様、10 mmol/g の N 含有量を示した。

ポリオキサゾリンを通常、酸加水分解することで得られる直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) は、エチレンイミンユニットと 2 分子水の水素結合に伴う独特なコンフォメーションに由来する XRD の回折パターンを示す。 μ -PSt-g-PEI は、LPEI と同様の PEI ユニットの備えており、結晶性を示すと予想される。そこで XRD 測定による μ -PSt-g-PEI の結晶性について調べた。比較に用いた μ -PStCl と μ -PSt-g-PMOZ は結晶性の無いハローピークであったが、 μ -PSt-g-PEI からは $2\theta = 15.9, 17.9, 27.9, 24.0, 25.5, 32.0^\circ$ に回折パターンが顕著に見られた (Figure 3-4)。つまり、 μ -PSt-g-PEI は結晶性を有する。さらに、Chatani らが提唱した PEI の XRD パターンモデルと比較すると、 μ -PSt-g-PEI の場合、2 つのエチレンイミンユニットに対し、3 つの水分子が水素結合してなる水和結晶体に由来する回折パターンと一致し、LPEI が保有する水分子数よりも少ないことが判明した。このことから、 μ -PSt-g-PEI は、疎水性を示すスチリル基を多数含んでいるため、水素結合する水分子数の低下に繋がったと考えられる。

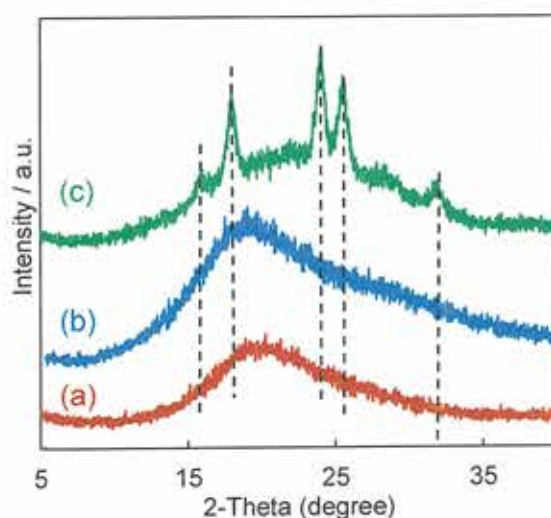


Figure 3-4. XRD patterns of (a) μ -PStCl, (b) μ -PSt-g-PMOZ and (c) μ -PSt-g-PEI.

SEM から、 μ -PStCl は直径が $1.54 (\pm 0.19) \mu\text{m}$ の均一かつ平滑表面を有する綺麗なマイクロスフィアであった (Figure 3-5a, d)。 μ -PSt-g-PMOZ は、直径が $2.8 (\pm 0.5) \mu\text{m}$ のマイクロスフィアを維持し、ポリオキサゾリンのグラフト化の影響により粒子サイズが増大した (Figure 3-5b, e)。このことから、 μ -PStCl は分散状態を維持しながらカチオン開環重合が進行できる安定な固体開始剤として機能することが明らかとなった。 μ -PSt-g-PEI は、加水分解の影響により、粒子サイズは若干縮小したものの、 $2.2 (\pm 0.21) \mu\text{m}$ のマイクロスフィアを維持した (Figure 3-5c, f)。

μ -PStCl, μ -PSt-g-PMOZ, μ -PSt-g-PEI は、各々特有の官能基あるいは分子骨格を有し

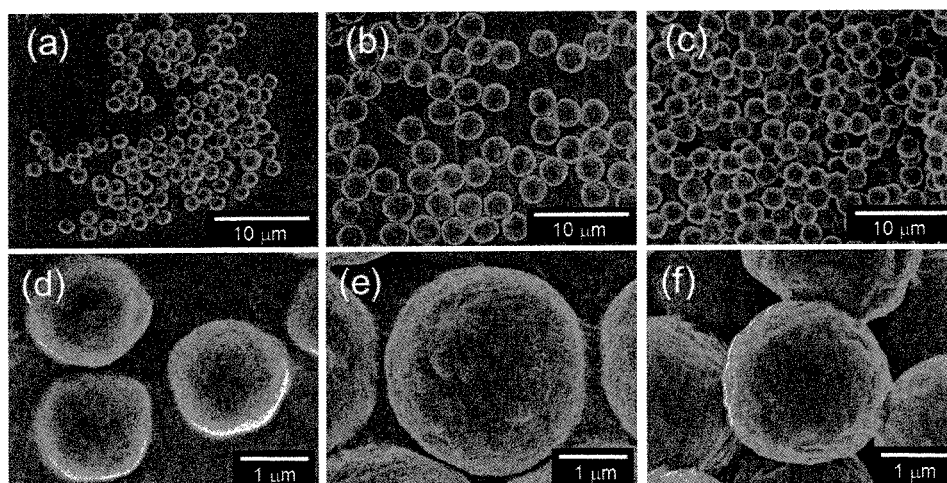


Figure 3-5. SEM images of (a, d) μ -PStCl, (b, e) μ -PSt-g-PMOZ and (c, f) μ -PSt-g-PEI.

ているため、溶剤親和性が異なると想定される。そこで、両極端な極性媒体同士を混合した環境下での濡れ性を観察することにした。具体的には、クロロホルム (1.5 mL) と水 (1.5 mL) の混合溶媒に一連の μ ゲル (2 mg) 加え、超音波で分散させた後、室温下で静置し、その挙動を観察した。 μ -PStCl は、フェニル基及び-Cl 基を多数有するため、非極性環境下であるクロロホルム相に偏った。 μ -PSt-g-PMOZ の場合、興味深いことに、水とクロロホルム相の界面は消失し、均一に懸濁した。この理由として、 μ -PSt-g-PMOZ は、スチリル基とポリオキサゾリンユニットを多数有していることから、親水-疎水両環境に対応できる両親媒性を示すため、界面活性剤のような機能を発揮

したと考えられる。 μ -PSt-g-PEI は、水-クロロホルム中で均一に分散せず、その界面に集合した(Figure 3-6)。これは、PEI の水和結晶体の存在により、クロロホルムに溶解せず、水に対して濡れ性を示した。

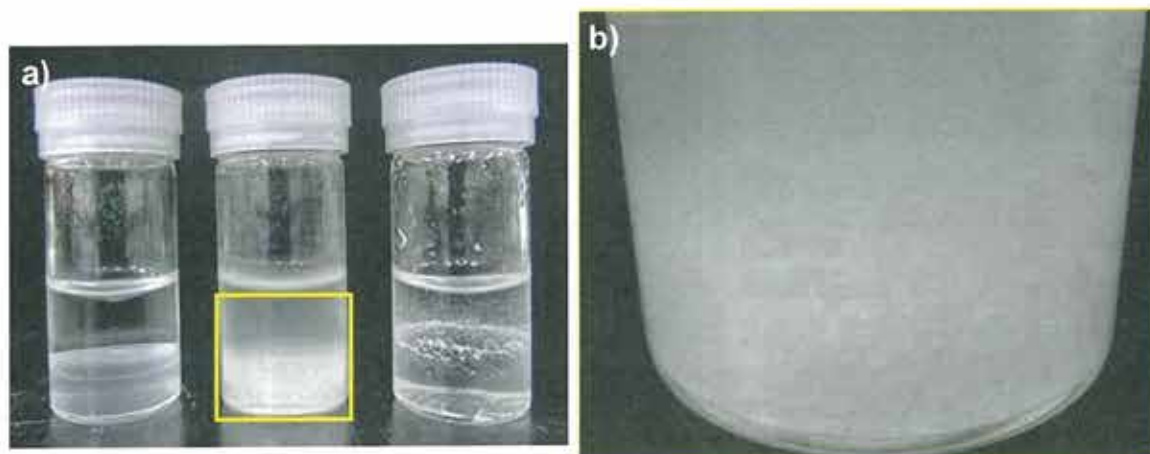


Figure 3-6. Images of wettability of a) μ -PStCl (left), μ -PSt-g-PMOZ (center) and μ -PSt-g-PEI (right) (2 mg) in the mixture solvents of water (1.5 mL) with chloroform (1.5 mL) and b) magnified image of the center sample.

3-3-3. DLS 解析による μ -PSt-g-PEI の粒子サイズ評価とその分散挙動

μ -PSt-g-PEI の溶剤親和性について調べるため、様々な媒体中で分散した μ -PSt-g-PEI を DLS にて測定した。いずれの媒体にでも単峰性の分布曲線を示し、メタノール中で最も粒子径分布の大きい $2.8 \mu\text{m}$ を示した。粒子径の大幅な増加はメタノールによる膨潤であると考えられる。一方、クロロホルム中では、平均粒子直径が大幅に低下したことから、粒子の収縮が示唆される (Figure 3-7, Table 3-3)。この μ -PSt-g-PEI の膨潤-収縮挙動は、PEI 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 PEI 双方の性質を兼ね備えた新たな PEI 誘導体として、水を含め、様々な媒体環境下での利用に期待できる。

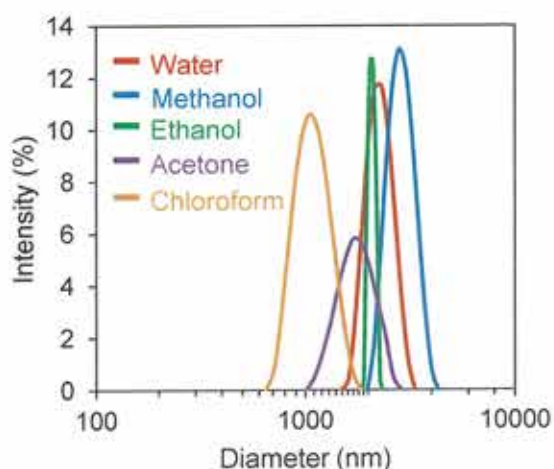


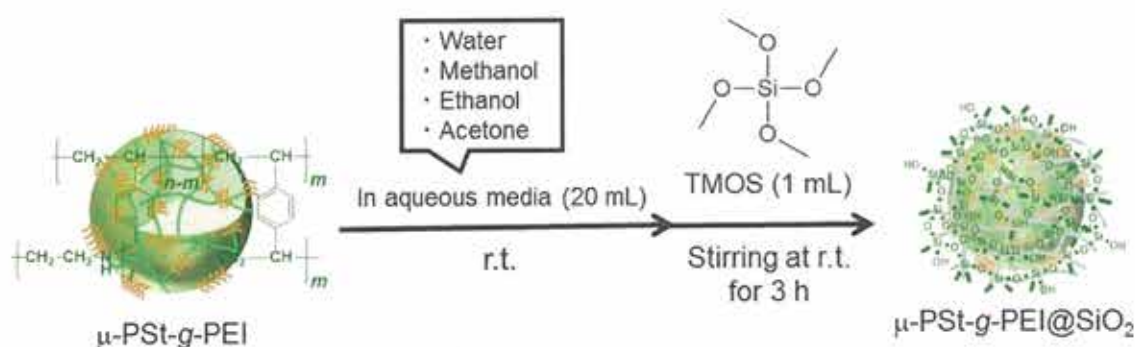
Figure 3-7. DLS data of μ -PSt-g-PEI in various solvents.

Table 3-3. Average particle diameter of μ -PSt-g-PEI in different of solvents when DLS measurement

Solvent	Average particle diameter (nm) ^a
Water	2274.3 ± 321.4
Methanol	2881.3 ± 411.7
Ethanol	2076.4 ± 108.2
Acetone	1774.2 ± 290.0
Chloroform	1090.6 ± 208.0

a) Measured by DLS

3-3-4. 様々な水性媒体中での μ -PSt-g-PEI のシリカ複合化



Scheme 3-2. Preparation of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated from various media

3-3-3.のDLSで述べたように、 μ -PSt-g-PEIは、水やメタノール中で不溶状態を確保しつつ、膨潤及び収縮性を示すことから、様々な水性媒体でのシリカ複合化に期待できる。そこで、蒸留水及び水性媒体（メタノール、エタノール、アセトン）中にそれぞれ分散した μ -PSt-g-PEIにTMOSを加え、3時間攪拌することで、シリカ複合体（ μ -PSt-g-PEI@SiO₂）を合成した（Scheme 3-2）。FT-IRスペクトルより、いずれも1050 cm⁻¹にSi-O-Siの伸縮振動、2950 cm⁻¹、2890 cm⁻¹にメチレン基に由来する伸縮振動、980 cm⁻¹のSi-OHに帰属される伸縮振動が観測された（Figure S3-2）。このことから、媒体種に関係なく μ -PSt-g-PEIにシリカが析出したことが判明した。シリカ析出量をTGAで算出したところ、その析出量の序列は、メタノール（67 wt%）> エタノール（61 wt%）> 水（52 wt%）> アセトン（38 wt%）であり、アルコール系が水を上回る結果となった（Figure S3-3, Table S3-3）。それらをSEMで観察すると、媒体種に応じて、粒子サイズの異なる2.5 μ m前後のマイクロスフィアが観察された（Figure 3-6）。これは前述のTGAでも示したように、シリカ析出量の増加は、粒子サイズ増加に繋がると考えられる。以上の結果を踏まえて、 μ -PSt-g-PEIは、水性媒体の種類により、 μ -PSt-g-PEI@SiO₂の粒子サイズをチューニングできることが分かった。この原因について、高温焼成に

より μ -PSt-g-PEI を除去した後、そのシリカ構造について調査する必要があると考えられる。

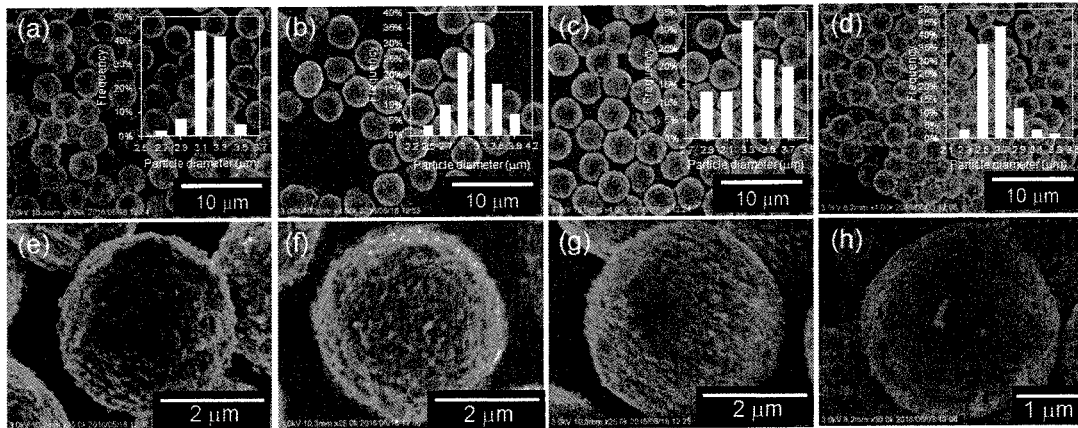


Figure 3-6. SEM images and histogram of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated from different aqueous media such as (a, e) Water, (b, f) Methanol, (c, g) Ethanol and (d, h) Acetone.

3-3-2. μ -PSt-g-PEI @SiO₂ の焼成温度効果

μ -PSt-g-PEI@SiO₂ のマイクロスフィア構造は、焼成温度に応じてどのように変化するか検証するため、水中でシリカ複合化した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ を 700 °C ~ 900 °C で焼成し、 μ -PSt-g-PEI を除去した (昇温時間 1 h, 保持時間 : 1h)。FT-IR スペクトルより 1050 cm⁻¹ に Si-O-Si に帰属される伸縮振動が観測され、800 °C 及び 900 °C 焼成では、1030 cm⁻¹ の Si-OH に由来するピークが弱くなった (Figure S3-4)。²⁹Si DD/MAS NMR スペクトルより、いずれの焼成温度も -90 ppm に Q2 {(SiO)₂Si(OH)₂}, -100 ppm に Q3 {(SiO)₃Si(OH)}, -110 ppm に Q4 {Si(OSi)₄} のシリカ基本骨格に起因するピークを示した (Figure S3-5)。さらにそのピーク面積から積分比を算出した (Table S3-4)。焼成前の μ -PSt-g-PEI@SiO₂ の Q2 は 11.1%, Q3 は 70.0%, Q4 は 19.9%を示した。一方、焼成温度の増加につれて、Q2 及び Q3 は減少、Q4 は増加傾向を示した。これは、焼成温度の増加によって、-OH 基間の縮合が起りやすくなり、高次なシリカネットワーク構造を形成したと説明できる。Figure 3-7 に示すように、700 °C では 3.2 (±0.5) μ m、800 °C では 2.4 (±0.2) μ m、900 °C では 1.4 (±0.3) μ m のマイクロスフィア構造を保持し、焼成温度の増加に伴って、その粒径は著しく縮小した。窒素吸脱着等温線から、いずれの焼成温度においてもIV型のヒステリシスループが観測され、3.5 ~ 4.3 nm のメソ細孔が存在した (Figure S3-6, S3-7)。BET 表面積は、700 °C で焼成したシリカが 444.1 m²/g の最高値を示し、焼成温度の上昇に伴い、大幅に減少した (Table S3-5)。以上の結果から、焼成操作は、マイクロスフィアを保持するが、シリカの内部空間を縮小させる傾向が強いと考えられる。特に 900 °C 焼成は、700 °C ~ 800 °C よりもその傾向が顕著に現れた。つまり、900 °C 焼成は、シリカの内部空間の空隙を潰しながら、高密度なシリカネットワーク空間を形成すると推察される。以降の焼成温度は、テンプレートを完全に除去でき、シリカ構造を潰しにくいと思われる 800 °C にて実施した。

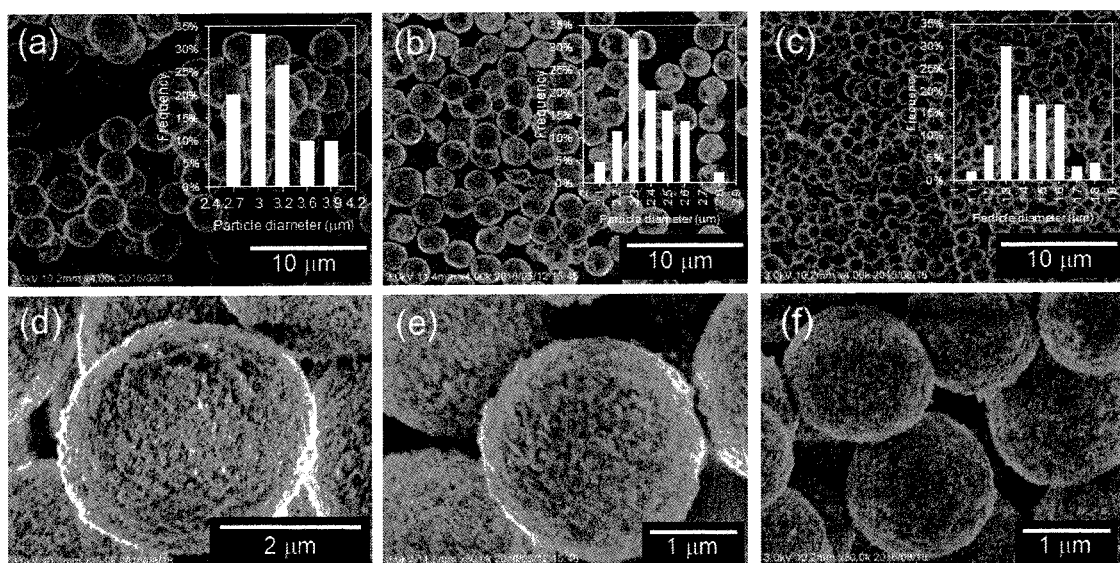


Figure 3-7. SEM images and high magnification of calcined μ -PSt-g-PEI@SiO₂ at different calcination temperature at (a, d) 700 °C, (b, e) 800 °C, (c, f) 900 °C.

3-3-5. μ -PSt-g-PEI@SiO₂ の焼成による媒体効果

4種類の水性媒体 (水、メタノール、エタノール、アセトン) から合成した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ を 800 °C で焼成 (昇温時間 1 h, 保持時間 : 1h) し、それらのシリカ構造を比較した。FT-IR より 1050 cm⁻¹ に Si-O-Si の伸縮振動が観測され、1030 cm⁻¹ の Si-OH に由来する伸縮振動が完全消失した (Figure S3-8)。²⁹Si DD/MAS NMR から、シリカ骨格に由来する 3 種類のメインピークが検出された (Figure S3-9)。またこれらのピーク面積から積分比を算出した (Table S3-6)。いずれの媒体でも Q2 は 3%前後を示したが、水及びアセトン系では Q3 は 26%前後を示したのに対し、メタノールやエタノールの Q3 は 20 %前後であった。さらに、水及びアセトン系での Q4 はメタノールやエタノールの Q4 と比べて 6%前後低かった。これは、シリカの化学構造形成が、媒体種によって異なることを意味した。SEM より、水やアセトンでは 2.1 (±0.4) μ m、メタノールやエタノールでは 2.5 (±0.4) μ m のマイクロスフィア状を維持し、焼成前よりも粒子サイズは減少した。これは、焼成によるテンプレート除去に起因すると考えられる (Figure 3-8)。窒素吸脱着等温線から、水及びアセトン系では II 型のマクロ細孔 (>50 nm)、メタノール及びエタノールは IV 型のヒステリシスループを示し、メソ細孔 (2~50 nm) の存在を示唆した (Figure S3-10)。また窒素吸着量は、水とアセトン系が、アルコール系よりも上回った。(Figure S3-9)。細孔径分布より、水及びアセトン系では 3.3 nm、メタノール及びエタノール系では 3.8 nm であり、いずれもメソ細孔が存在した (Figure S3-11)。BET 表面積は、水 (575.0 m²/g) が最も高く、メタノールやエタノール系は 230.0 m²/g 前後であった。(Table S3-7)。以上の結果から、焼成したマイクロボール状のシリカの内部構造は、媒体の種類により異なると分かった。このことから、シリカ粒子内部構造が大きく変化していると考えられる。おそらく、 μ -PSt-g-PEI の膨潤-収縮特性がシリカ析出に関与していると想定され、内部構造を直接観察することにした。

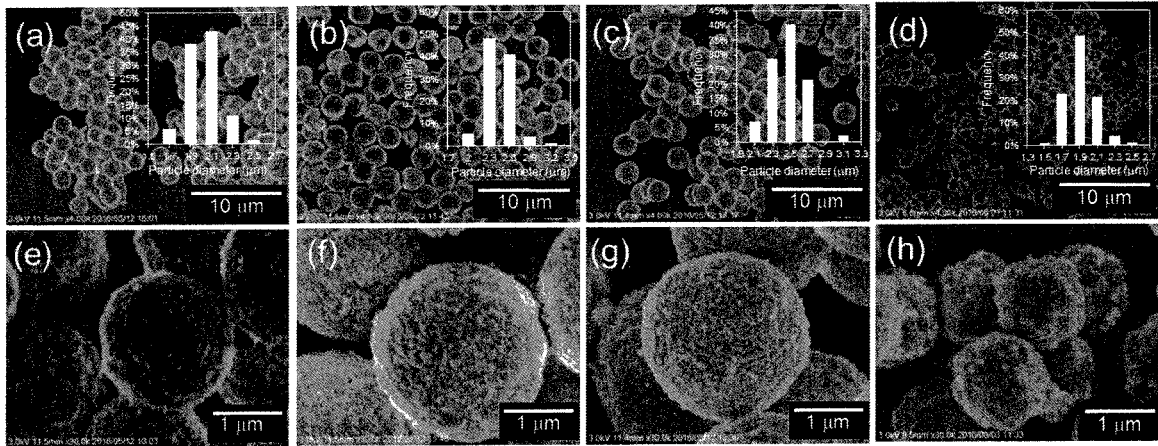


Figure 3-8. SEM images and histogram of calcined SiO_2 mediated by different solvent such as (a, e) water, (b, f) methanol, (c, g) ethanol and (d, h) acetone.

3-3-6. 水またはメタノールで作製した焼成シリカのエッチング及びその構造観察

3-3-5.で述べたように、 μ -PSt-g-PEI に水性媒体を変えてシリカ複合化すると、いずれもマイクロスフィア状を保持したシリカを作製できるものの、媒体の種類に応じて、粒子サイズ、シリカ析出量、内部空間が異なることを明らかにした。しかしながら、その理由を明確にするためには、マイクロボールシリカの内を直接観察することが、有利である。そこで、シリカ構造を部分的にエッチングする方法に着目し、焼成後のマイクロボール状シリカの表面を部分的に破壊することで、内部構造の観察を試みた。我々は、アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) を用い、シリカ構造を分子状態まで溶解できるシリカエッチング法を報告しており、この方法をマイクロボールシリカに適用した。2種類の媒体 (水、メタノール) から作製した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ を 700 °C でそれぞれ焼成し (昇温時間 1 h, 保持時間 : 1h)、それらを APS 水溶液中で反応させ、シリカエッチングを行った。SEM より、水を介して得たシリカは、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 3-9a, c)。これは明らかに中空構造であった。一方、メタノールを介して得たマイクロボールでは、共連続構造が観察された (Figure 3-9b, d)。この構造の違いについて、Figure 3-10 で説明した。 μ -PSt-g-PEI は、水中では膨潤しないため、TMOS は μ -PSt-g-PEI 内部に侵入できず、マイクロスフィア表面上に沿って均一にシリカが析出し、巨大な中空空間を支える頑丈なシリカシェルが形成したと考えられる。一方、メタノール中では、PEI 鎖は溶解性を示すことから、シリカソースはマイクロボール内に侵入することができるため、マイクロ均一に加水分解縮合が促進される。その結果、密な内部空間で構成される共連続ネットワーク構造が構築されたと考えた。

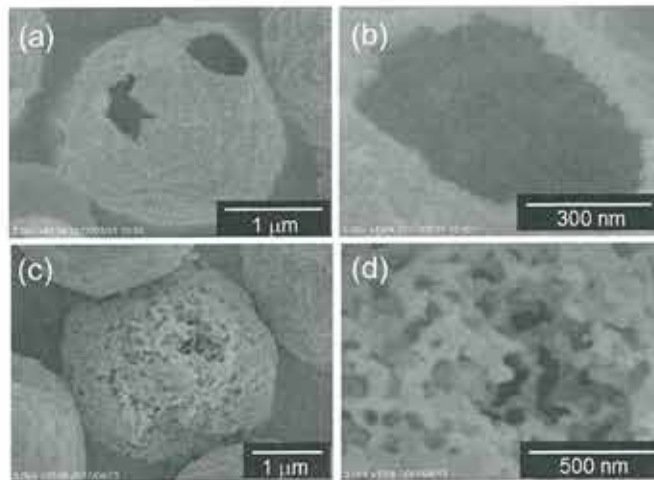


Figure 3-9. SEM images of calcined SiO_2 after silica etching fabricated by different solvents in (a) water, (b) methanol when silica hybridization.

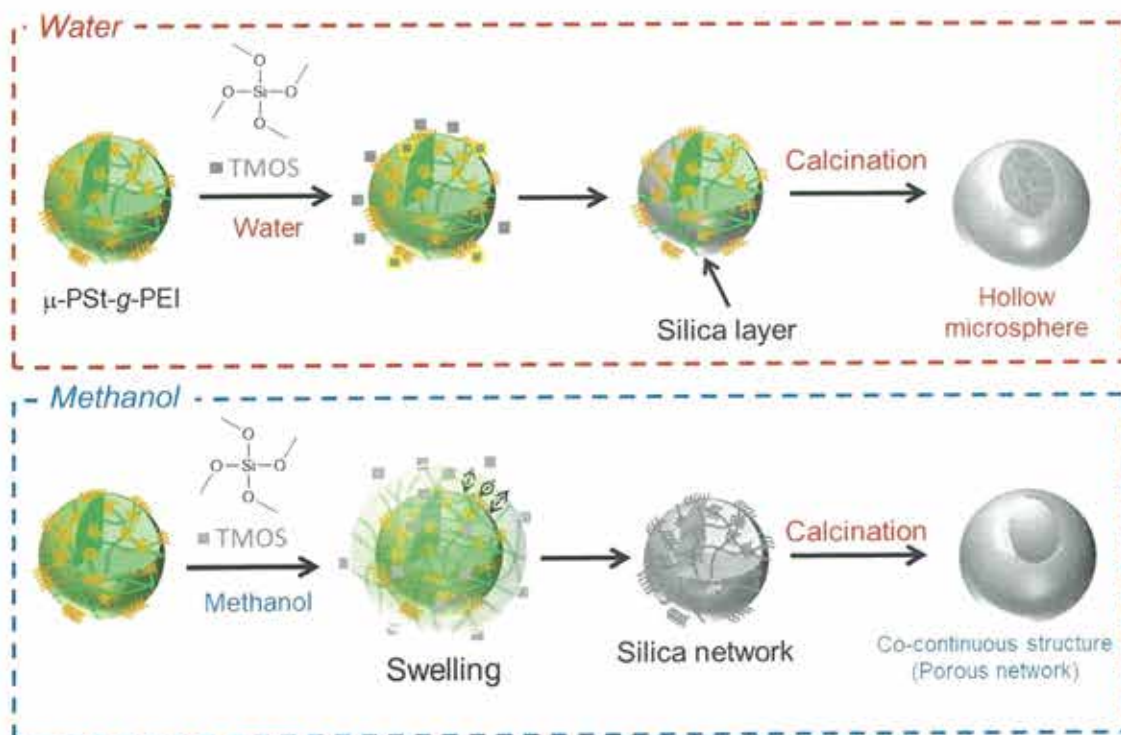


Figure 3-10. Mechanism of silica hybridization of $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ in different solvents such as water and methanol.

3-4. 結論

ポリスチレンにグラフトされた PEI マイクロゲル (μ -PSt-g-PEI) の合成に成功した。初めに、クロロメチルスチレンをモノマー、ジビニルベンゼンを架橋剤、PVP を分散安定剤とした分散重合にてマイクロボール状固体開始剤であるクロロメチルスチレンマイクロゲル (μ -PStCl) を合成した。次に μ -PStCl を重合開始剤とし、2-メチル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合にて μ -PSt-g-PMOZ を合成した。得られた μ -PSt-g-PMOZ は $2.5(\pm 0.5)\mu\text{m}$ のマイクロスフィアであり、 μ -PStCl と比べて、粒子サイズが大幅に増加した。これは、 μ -PStCl 空間内外で、カチオン開環重合が効率良く進行し、マイクロスフィア状に沿って均一にポリオキサゾリンへと伸長した。さらに酸加水分解することで、 μ -PSt-g-PEI へと構造変換され、 $2.2(\pm 0.3)\mu\text{m}$ の綺麗なマイクロスフィアを維持した。XRD より、 μ -PSt-g-PEI は、LPEI と異なる特異的な回折パターンを示した。この回折パターンは、PEI ユニット 2 つに対し、3 つの水分子が水素結合してなるジグザグコンフォメーションをとっていることが判明した。一連の μ ゲル (μ -PStCl, μ -PSt-g-PMOZ, μ -PSt-g-PEI) の濡れ性は、その分子構造変化に対応し、疎水性、両親媒性、親水性などの分散挙動を示した。特に μ -PSt-g-PEI は、極性の低いクロロホルム中では、収縮挙動を示した。一方、メタノール中では、膨潤した。ポリスチレン型マイクロゲルをオキサゾリンのカチオン開環重合の開始剤として利用した研究はほとんどなく、さらに、LPEI が付与された μ ゲルに至っては、初の研究事例である。 μ -PSt-g-PEI は塩基性塊の μ ボールとして、ハード・ソフトを兼ねた機能性材料構築に多くのポテンシャルを有すると考えられる。

μ -PSt-g-PEI とシリカ複合化を行い、その触媒的テンプレート機能について調べた。 μ -PSt-g-PEI と TMOS を水中にて室温で 3 時間攪拌することにより、 μ -PSt-g-PEI に依存したマイクロスフィア状シリカ複合体が得られた。さらに媒体の種類を水、メタノール、エタノール、アセトン)、変化させることによりシリカ析出量、平均粒子サイズ

を調整することができた。シリカ複合体を焼成し、テンプレート除去したにも関わらずマイクロスフィア構造を維持した。シリカの内部構造を直接観察するために APS によるシリカエッチングを施すことで、シリカ表面を破壊し、SEM にて構造を観察することに成功した。水中で合成したシリカは巨大な中空構造を示し、メタノールを用いた際には、共連続構造が観察された。 μ -PSt-g-PEI は、マイクロボールの形状をそのままに、媒体の種類によって、粒子サイズと内部構造を変化させることが可能であることが分かった。この特徴は、不溶環境を提供するポリスチレンネットワークとそれにグラフトした PEI の存在に起因すると考えられる。以上より、 μ -PSt-g-PEI は、FGPEI や LPEI とは異なる新たな複合化用のプラットフォームとして、シリカだけでなく、多くの無機酸化物球状体複合化にも展開できると考えられる。

3-5. 参考文献

1. A. Biffis, L. Minati, *Journal of Catalysis.*, 2005, **236**, 405-409.
2. T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.*, 2011, **49**, 1061-1069.
3. C. D. Sorrell, M. C. D. Carter, M. J. Serpe, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2011, **3**, 1140-1147.
4. Q. M. Zhang, M. J. Serpe, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2015, **7**, 27547-27553.
5. Y. Xia, X. He, M. Cao, C. Chen, H. Xu, F. Pan, J. R. Lu, *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 3615-3625.
6. S. Schmidt, M. Zeiser, T. Hellweg, C. Duschl, A. Fery, H. Möhwald, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3235-3243.
7. Y. Guan, Y. Zhang, *Soft Matter*, 2011, **7**, 6375-6384.
8. A. Imaz, J. forcada, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 1173-1181.
9. J. A. Bonham, M. A. Faers, J. S. van Duijneveldt, *Soft Matter*, 2014, **10**, 9384-9398.
10. B. R. Saunders, U. B. Vincent, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, **80**, 1-12.
11. S. Baruch-Sharon, S. Margel, *Colloid Polym Sci.*, 2010, **288**, 869-877.
12. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry Edition*, 1986, **24**, 2995-3007.
13. T. Bahar, A. Tuncel, *Polymer Engineering and science*, 1999, **39**, 1849-1855.
14. J-S. Song, M. A. Winnik, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8300-8307.
15. W-H. Li, K. Li, H. D. H. Stöver, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 2295-2303.
16. S-F. Li, X-L. Yang, W-Q Huang, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, **23**, 197-202.

17. Q.-Q. Liu, Li Wang, A.-G. Xiao, H.-J. Yu, Q.-H. Tan, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 2516-2522.
18. S. Shen, X. Zhang, L. Fan, *Materials Letters*, 2008, **62**, 2392-2395.
19. D. Wang, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84**, 2710-2720.
20. T. Gong, C. C. Wang, *J Mater Sci.*, 2008, **43**, 1926-1932.
21. N. Kihara, Y. Adachi, K. Nakao, T. Fukutomi, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **69**, 1863-1873.
22. S. Margel, E. Nov, I. Fisher, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1991, **29**, 347-335.
23. H. Schlaad, C. Diehl, A. Gress, M. Meyer, A. L. Demirel, Y. Nur, A. Bertin, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 511-525.
24. S. Kobayashi, H. Uyama, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, **40**, 192-195.
25. M. Lobert, R. Hoogenboom, C.-A. Fustin, J.-F. Ghohy, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 5859-5868.
26. K. Kempe, M. Lobert, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 3829-3838.
27. P. V. Caeter, E. J. Goethals, V. Gancheva, R. Vellchikova, *Polymer Bulletin*, 1997, **39**, 589-596.
28. C.-H. Wang, G.-H. Hsiue, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 1487-1490.
29. R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, H. Huang, M. A. M. Leenen, H. M. L. Thijs, S. F. G.M. van Nispen, M. van der Loop, C.-A. Fustin, A. M. Jonas, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromolecules*, 2006, **14**, 4719-4725.

30. R. Weberskirch, R. Hettich, O. Nuyken, D. Schmaljohann, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 863-873.
31. R-H. Jin, K. Motoyoshi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 60-64.
32. O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, B. Voit, *Polymer Bulletin*, 1997, **38**, 657-664.
33. R-H. Jin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 672-675.
34. O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, **18**, 125-131.
35. R. Hoogenboom, M.W.M. Fijiten, G. Kickebick, U.S. Schubert, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, **6**, 773-783.
36. J. Rueda-Sanchez, M. C. Galloso *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 859-863.
37. J. C. Rueda, S. Zschoche, H. Komber, F. Krahl, K-F. Arndt, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 706-716.
38. J. C. Rueda, H. Komber, J. C. Cedro'n, B. Voit, G. Shevtsova, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 947-953.
39. J. N. Haigh, Y-M Chuang, B. Farrugia, R. Hoogenboom, P. D. Dalton, T. R. Dargaville, *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, **37**, 93-99.
40. S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, Takeo Saegusa, *Macromolecules*, 1986, **19**, 535-541.
41. O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, B. Voit, *Polymer Bulletin*, 1997, **38**, 657-664.
42. R-H jin, *Chem. Commun.*, 2002, 198-199.
43. R-H jin, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 403-409.
44. R-H jin, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 320-327.
45. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C. H. Abeln, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 1895-1899.
46. R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijis, B. M. van Lankvelt, U.S. Schubert, *Designed Monomers and Polymers*, 2005, **8**, 659-671.

47. R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **24**, 92-97.
48. D-D. Yao, R-H. Jin, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 2255-2263.
49. R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka, S. Saito, *Macromolecules*, 1983, **16**, 849-853.
50. R-H. Jin, J-J. Yuan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2160-2170.
51. R-H. Jin, J-J. Yuan, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3390-3396.
52. R-H. Jin, D-D. Yao, R. (Tamoto) Levi, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 7196-7214.

3-6. Supporting information

Table S3-1. Relation between different dispersion polymerization conditions and average particle diameter

Run	Feed ratio (mmol)	Stabilizer	Solvent	Average particle diameter ^{a)} (μm)
	DVB : CMS			
1	1 : 50	PVP	Ethanol	1.5 (± 0.2)
2	1 : 50	PVP	Methanol	2.3 (± 0.2)
3	1 : 50	PVP	2-Propanol	1.8 (± 0.2)
4	1 : 50	PVP	Ethanol	1.1 (± 0.1)
5	1 : 50	PVP	Ethanol	0.9 (± 0.1)
6	1 : 50	PEOZ	Ethanol	1.0 (± 0.2)
7	1 : 50	PEOZ	Ethanol	2.8 (± 0.3)
8	0.5 : 50	PVP	Ethanol	2.1 (± 0.2)
9	0.25 : 50	PVP	Ethanol	0.9 (± 0.1)

a) Observed by SEM image.

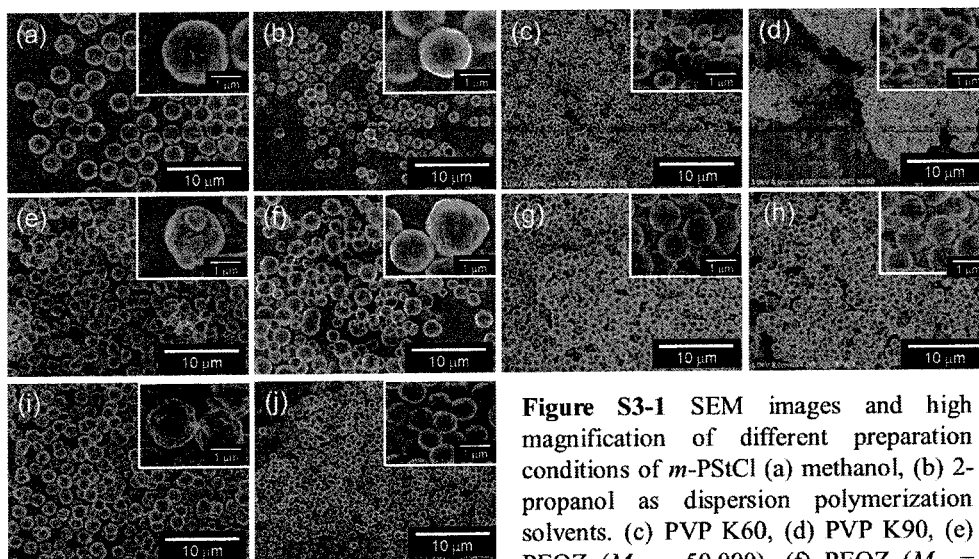


Figure S3-1 SEM images and high magnification of different preparation conditions of *m*-PStCl (a) methanol, (b) 2-propanol as dispersion polymerization solvents. (c) PVP K60, (d) PVP K90, (e) PEOZ ($M_w = 50,000$), (f) PEOZ ($M_w = 500,000$), (g) HPC3~5.9, ($M_w = 160,000$), (h) HPC150~400 ($M_w = 620,000$). Feed ratio of CMS : DVB (g) 1 : 0.5 (mmol), (h) 1 : 1 (mmol),

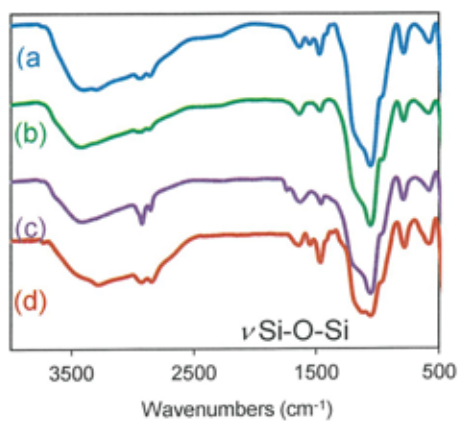


Figure S3-2. FT-IR spectra of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated from different aqueous media such as (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) Water, (d) Acetone.

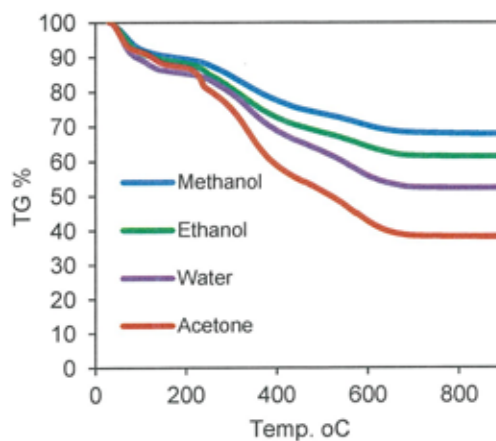


Figure S3-3. TGA curves of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ prepared by different aqueous media.

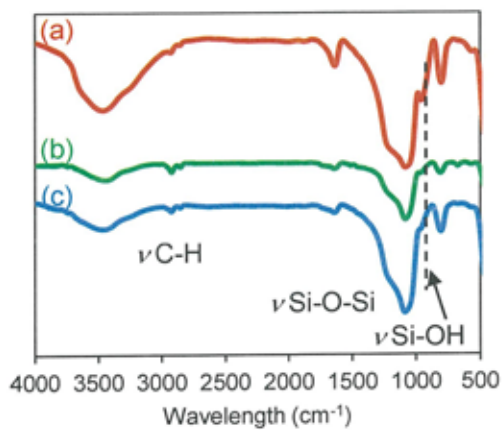


Figure S3-4. FT-IR spectra of calcined SiO₂ different calcination temperature at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C.

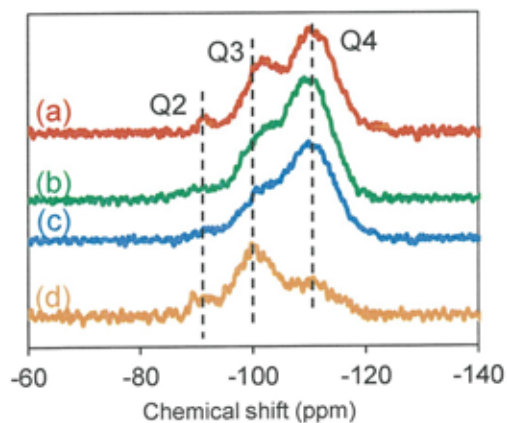


Figure S3-5. ²⁹Si DD/MAS NMR spectra of calcined SiO₂ obtained by calcination different temperature at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) μ -PSt-g-PEI@SiO₂.

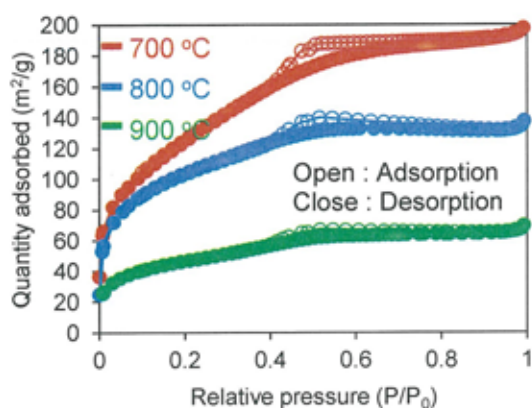


Figure S3-6. N₂ adsorption-desorption isotherm of calcined SiO₂ by different calcination temperature (silica hybridization in water)

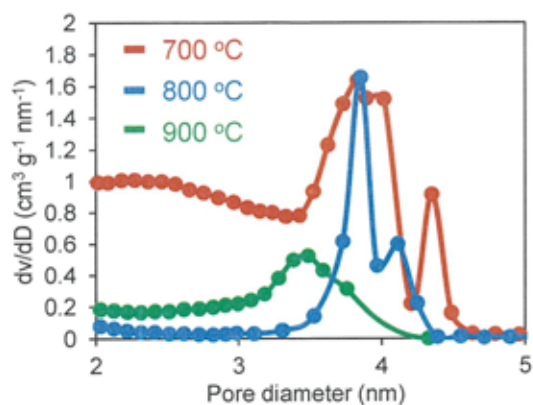


Figure S3-7. Pore size distribution of calcined SiO₂ by different calcination temperature (mediated from silica hybridization in water)

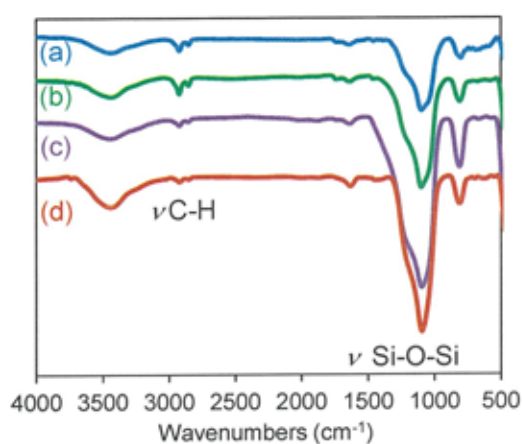


Figure S3-8. FT-IR spectra of calcined SiO₂ mediated by different solvent in (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) Water and (d) acetone.

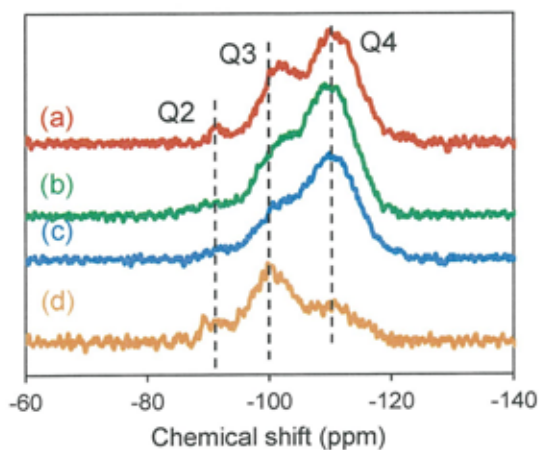


Figure S3-9. ²⁹Si DD/MAS NMR spectra of calcined SiO₂ obtained by calcination different temperature at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) μ-PSt-g-PEI@SiO₂

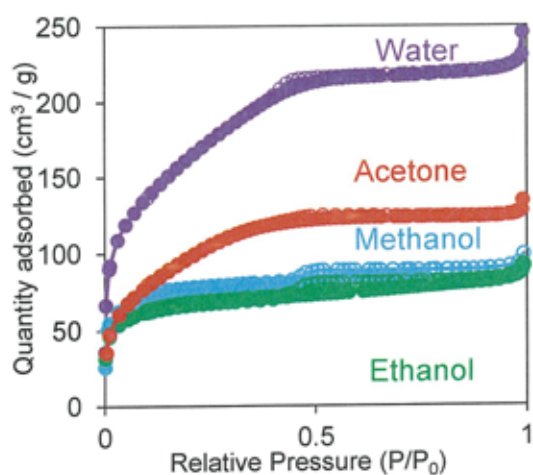


Figure S3-10. N₂ adsorption-desorption of calcined SiO₂ mediated from different solvent such as water, methanol, ethanol and acetone.

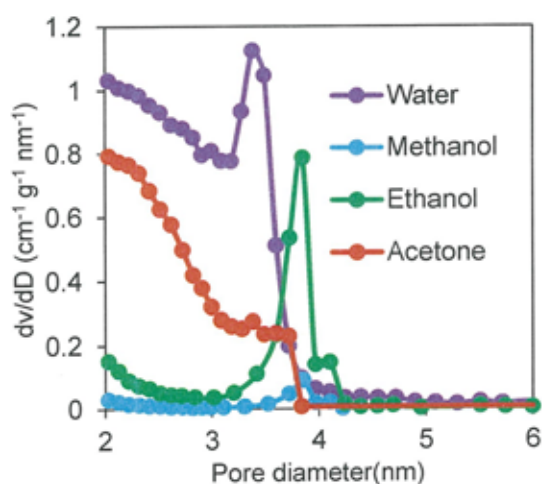


Figure S3-11. Pore size distribution of calcined SiO₂ mediated from different solvent such as water, methanol, ethanol and acetone.

Table S3-3 TGA profile of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated from various media

Solvent	Weight loss (%) ^{a)}
	Organic (water) / inorganic
Water	39 (9) / 52
Methanol	24 (9) / 67
Ethanol	28 (11) / 61
Acetone	53 (9) / 38

a) Calculated by TGA measurement

Table S3-4. ²⁹Si DD/MAS NMR Integration profile on μ -PSt-g-PEI@SiO₂ calcined by different calcination temperature^{a)}.

Calcination temperature (°C)	Silicon site rate (%)		
	Q2	Q3	Q4
As-prepared	11.1	70.0	19.9
700	3.2	36.8	60.0
800	3.2	25.4	71.4
900	2.2	21.4	76.4

a) Silica hybridization of the complex was performed in water at r.t. for 3 h.

Table S3-5. BET surface area of μ -PSt-g-PEI@SiO₂ calcined by different calcination temperature^{a)}.

Calcination temperature (°C)	BET surface area (m ² /g)
700	444.5
800	360.8
900	161.6

a) Silica hybridization of the complex was performed in water at r.t. for 3 h.

Table S3-6. Effect on integral ratio of calcined μ -PSt-g-PEI@SiO₂ mediated by different of dispersed media.

Solvent	Integral ratio (%) ^{a)}		
	Q2	Q3	Q4
Water	3.2	25.4	71.5
Methanol	2.2	20.0	77.8
Ethanol	3.2	18.8	78.0
Acetone	3.0	27.5	69.5

a) Determined by ²⁹Si DD/MAS Solid NMR spectra.**Table S3-7** BET surface area data of calcined SiO₂ mediated from various aqueous media

Solvent	BET surface area (m ² /g) ^{a)}
Water	575.0
Acetone	351.1
Methanol	251.1
Ethanol	221.0

a) Calculated by BET method.

第4章

サブ 5 μm マイクロボール状酸-塩基錯体反応場の合成と

そのシリカテンプレート機能

4-1. 緒言

バイオシリカの珪殻は幾何学的で非常に美しい階層構造を織りなす。Sumper らはこの階層構造形成について解明するため、珪殻から HF 処理にて有機成分であるシラフィン (Silafin) と呼ばれるたんぱく質の単離に成功した¹。シラフィンはセリンとリジンからなるポリペプチドで、それらの残基にはリン酸とポリアミンが結合をしてなるアニオンとカチオンを兼ね備えた双性イオンである。また珪藻種ごとに含有するポリアミンの分子構造の違いにより、その階層構造は大きく変化した²。このことから、シリカ形成には、ポリアミンが大きく関与していると指摘される。しかしながら、ポリアミンだけでなく、リン酸もシリカ形成促進に効果的であるため、酸の存在は無視できない。久野らは、カルボン酸基とアミン基のポリペプチド交互共重合及びブロック共重合の双性イオン性コポリマーを合成し、それらを反応場にしたシリカ析出について比較した。面白いことに、交互共重合型ポリペプチドの方がブロック共重合体よりも高いシリカ析出量を示した。これは、酸塩基相互作用セグメントが多数存在する交互共重合ポリペプチドの方がシリカ析出に有利であるためと示唆した (Figure 4-1)³。Wallace らは原子間力顕微鏡を用い、酸 (カルボキシル基)、塩基 (アミン基)、酸-塩基界面でのシリカ形成について報告した。その結果、カルボキシル基やアミン基を各々表面処理した基板よりも、アミン基とカルボキシル基上に形成する酸-塩基界面を有する基板の方が約 18 倍のシリカ析出に有効となることを見出した⁴。これはカチオンとアニオン界面間でのシナジー効果 (協奏効果) に強く起因しており、双性イオン (カチオン、アニオン) の存在はシリカ殻形成に重要な役割を果たしていることを示唆

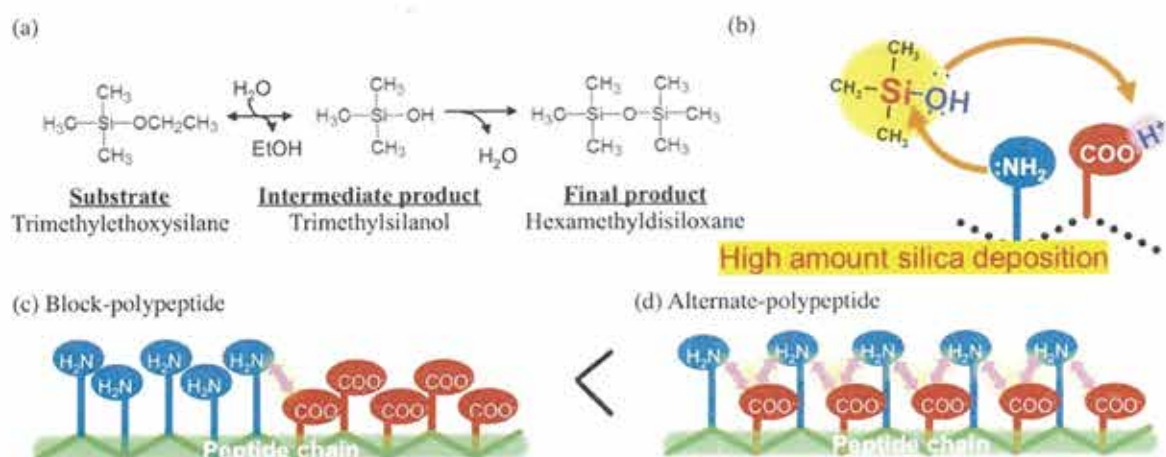


Figure 4-1. (a) The reaction formula of trimethylethoxysilane. Trimethylethoxysilane is hydrolyzed to trimethylsilanol in the aqueous environment, and then, two trimethylsilanols are dehydrated to hexamethyldisiloxane. (b) The schematic image of the charge relay effect by functional group combination. The number of the charge relay sites on the surface of (c) block polypeptide and (d) alternate polypeptide.

する。このシナジー効果を利用したシリカ促進機構の解明及び材料展開に拡張した研究例はほとんど無い。

キラリティは、右手と左手の関係のように平面上で重ね合わせることができない有機分子特有の性質であり、分子構造が、不斉元素、不斉軸、不斉面を有することで発現する。実例として、アミノ酸、DNA、タンパク質、糖類などが挙げられ、これらは、全てキラリティを示す⁵。しかしながら、キラルな特性は有機分子に限らず無機物質にも発現する。身近な物質として、石英 (Quartz) があり、四面体の Si 原子が一つの結晶軸に沿って螺旋構造に整列している^{6,7}。そのため、無機分子系のキラリティは熱及び化学的に安定かつ半永久的にキラリティを保持できる。近年、代表的なキラル無機材料の一つであるキラルシリカが注目を集めている。

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の合成手法を確立した。シリカ及び酸化チタンはキラル錯体上で効率

良く析出し、キラル情報を保持するナノファイバー状無機酸化物を形成する (Figure 4-2)⁸⁻¹¹。LPEI と有機酸の錯体化において重要なのが、結晶体あるいは固体状態を保持できることである。分子状態のままシリカ複合化した場合、純粋なシリカゲルとして得られるため、有機酸がもたらすシリカの構造情報を捉え難くなってしまふ。また LPEI と相性の良い有機酸は限定されているため、あらゆる有機酸と錯体形成を可能とする安定な反応場の利用が望ましい。そこで、3章で述べた PEI マイクロゲルをテンプレートに利用することで、有機酸が寄与するシリカの構造的特徴を把握できると予想した。これは、PEI ケミストリー分野にて最も重要なシリシフィケーションシステムの新たな知見獲得に貢献できる。

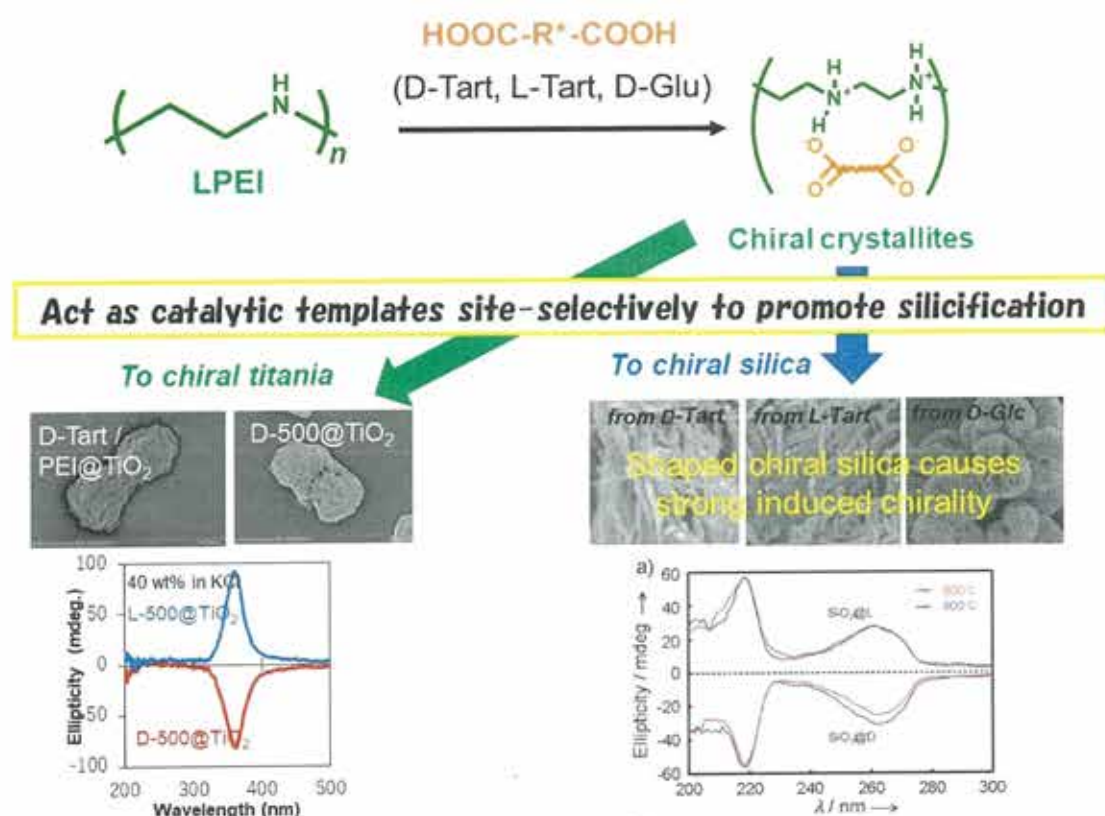


Figure 4-2. Preparation and chiral property of chiral silica and chiral titania from chiral crystallites.

第4章は、固定されたサブマイクロ空間を保有する μ -PSt-g-PEI をテンプレートに、アキラルな有機酸 (メソ酒石酸、粘液酸、アジピン酸、コハク酸) 及び、キラル有機酸 (酒石酸) を添加し、様々な条件下で酸-塩基錯体反応場を合成した。さらに TMOS を加え、シリカ複合化した後、焼成にてテンプレートを除去し、その構造特徴について調べた (Figure 4-3)。また酒石酸から成るキラル錯体及びキラルシリカに、乳酸チタンや硝酸銀を加え、キラル酸化チタン及びキラルシリカ/ナノ銀を作製した (Figure 4-4)。

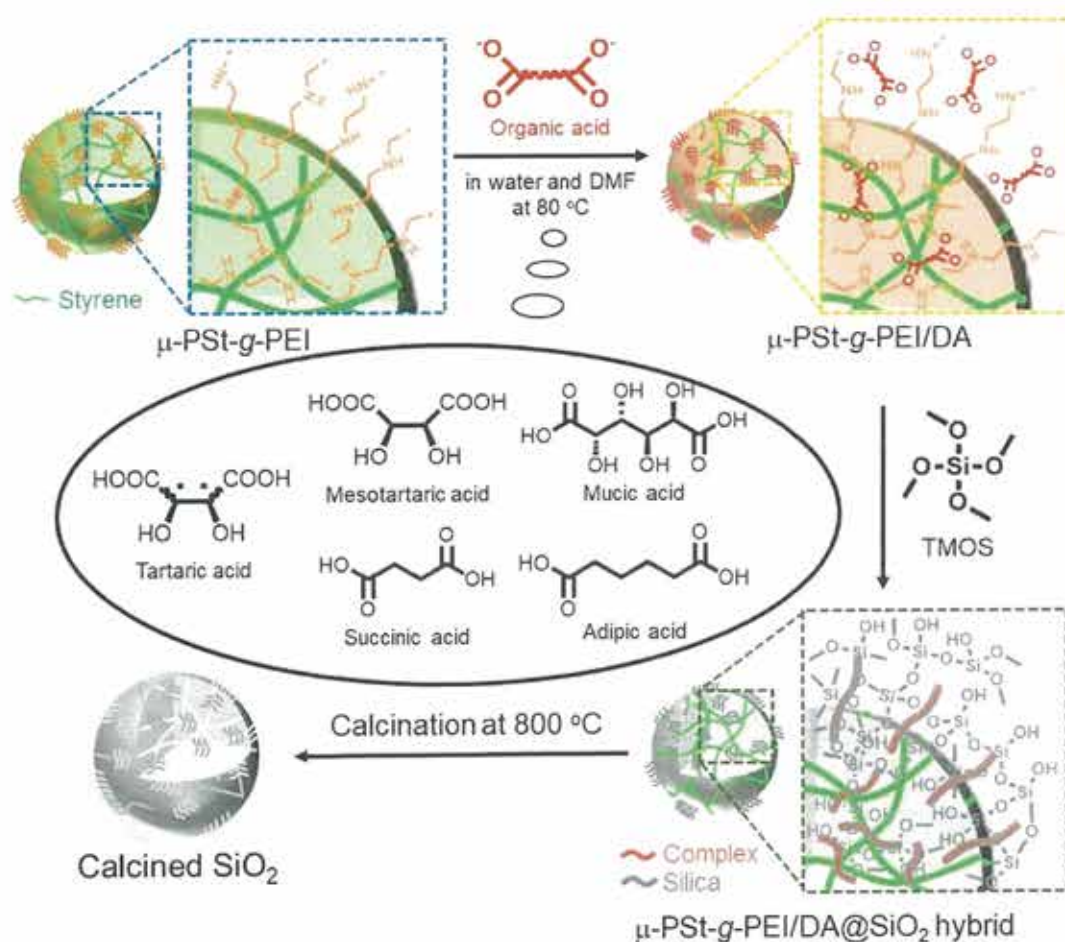


Figure 4-3. Schematic representation of the process from complexation to silica calcination.

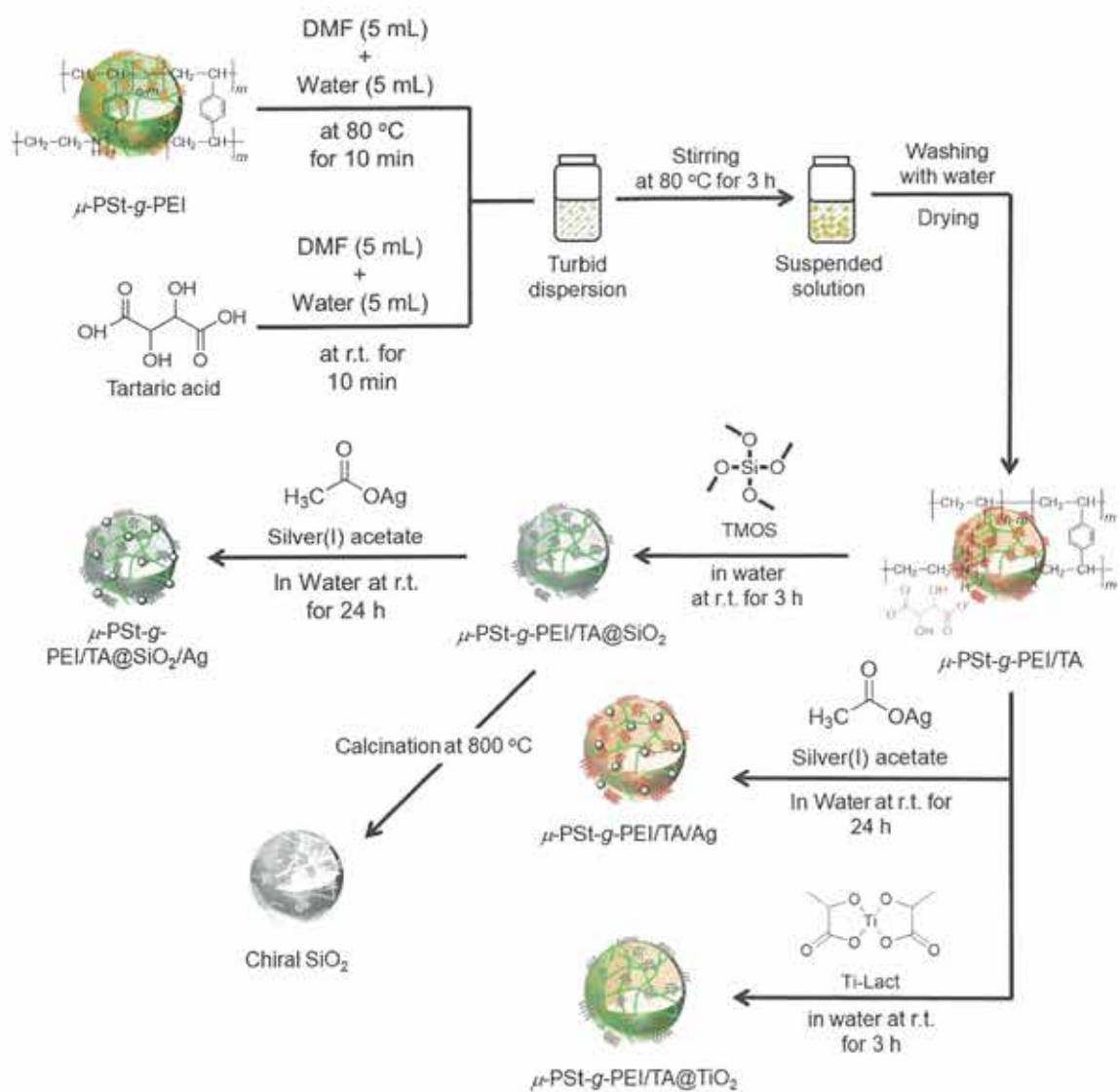


Figure 4-4. Synthetic procedure of $\mu\text{-PSt-g-PEI/TA}$ complex, templated TiO_2 and loaded Ag nanoparticles.

4-2. 実験

4-2-1. 試薬及び溶媒

アジピン酸 (>99%), メソ酒石酸-水和物 (>90%), 粘液酸 (>97%), コハク酸 (>99%), D-(-)-酒石酸 (>99%), L-(+)-酒石酸 (>99%), DL-(-)-酒石酸 (>99%) テトラメトキシシラン (TMOS, >99%), アミノプロピルトリメトキシシラン (APS, >99%), 硝酸銀 (>90%) メチルナフトキノン (MNQ, >99%)は東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。オルガチックス TC-310 (乳酸チタン) は松本ファインケミカル株式会社から無償提供していただいたものを使用した。アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノールは関東化学株式会社から購入したものを使用した。

4-2-2. 測定機器

- ・赤外分光光度計 (IR) : JASCO (株) 製 FT-IR-4600
- ・核磁器共鳴装置 (^{13}C CP/MAS NMR, ^{29}Si DD/MAS NMR) : 400 MHz ; 日本電子 (株) 製 JEOL ECA - 400
- ・熱天秤-示差熱分析 (TG / DTA) : セイコーインスツルメンツ (株) Seiko Instruments EXSTAR 6000 / TG / DTA6200
(測定条件 : 昇温速度 10 °C / min、開放型プラチナパン)
- ・電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) : (株) 日立ハイテクノロジーズ HITACHI SU8010
- ・エネルギー分散型エックス線分析 (EDX) 堀場製作所 (株), EX-270
- ・粉末 X 線回折装置 : リガク (株) 製 RINT-UltimaIII
入射 X 線 ; Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) 多層膜平行ビーム法
走査範囲: $2\theta = 5 \sim 40^\circ$
- ・マグネトロンスパッタ装置 : 日本電子 (株) 製 JEOL JEC-3000FC
(Target metal: Pt, Current: 40 mA, Irradiation time: 40 sec)

- ・焼成炉：(株) いすゞ製作所製 VTDW-2R
- ・比表面積・細孔分布測定装置：島津製作所 (株) SHIMADZU Tristar300
- ・円二色性 (CD) 分散計 日本分光(株) J-820 型 (光源：Xe ランプ, 波長域：200 nm ~ 800 nm)

測定サンプル 40 mg に KCl 60 mg を混合したものを調整した。

4-2-3. 実験操作

4-2-3-1. μ -PSt-g-PEI とジカルボン酸系の酸-塩基相互作用による酸-塩基マイクロゲル錯体 (μ -PSt-g-PEI/DA) の合成

30 mL のスクリー管に μ -PSt-g-PEI (50 mg, N 当量 0.5 mmol) を加え、80 °C の水 (5 mL) と DMF (5 mL) の混合溶媒 10 mL 中に分散させた。別のスクリー管にメソ酒石酸一水和物 (m-TA, 0.22 g, 1.5 mmol), を加え、水-DMF 混合溶媒 (10 mL) 中に溶解させた。その水溶液を μ -PSt-g-PEI 分散液に加熱しながら加え、80 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、室温まで静置した。得られた沈殿物を遠心分離にて固相分離した。最後に水及びアセトン洗浄-遠心分離を 2 回行い、室温で一晩乾燥させ、白色粉末を得た (μ -PSt-g-PEI/m-TA)。またジカルボン酸をアジピン酸 (AA, 0.21 g, 1.5 mmol)、コハク酸 (SA, 0.17 g, 1.5 mmol)、(D, L, DL)-酒石酸 (Tart, 0.22 g, 1.5 mmol) に代えて、上記と同様の実験条件にて行った。アジピン酸から得た錯体は、 μ -PSt-g-PEI/AA, コハク酸では、 μ -PSt-g-PEI/SA, 酒石酸では、 μ -PSt-g-PEI/(D, L, DL)-TA と表記した。

粘液酸の場合、30 mL のスクリー管に μ -PSt-g-PEI (50 mg, 0.5 mmol) を加え、1M 塩酸水溶液 (10 mL) 中、80 °C にて分散した。別のスクリー管に水-アンモニア (5 : 5 mL) 水溶液に溶解させた粘液酸 (MA, 0.31 g, 1.5 mmol) 水溶液を調整し、 μ -PSt-g-PEI の分散液に加え、80 °C で 3 時間加熱攪拌することにより、酸塩基錯体 (μ -PSt-g-PEI/MA) を得た。回収及び洗浄操作は上記と同様に行った。

4-2-3-2. μ -PSt-g-PEI/DA をテンプレートにしたシリカ複合化 (μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂)

4 種の酸-塩基マイクロゲル錯体 (μ -PSt-g-PEI/m-TA) (50 mg) を水 (20 mL) に分散させ、さらに TMOS (1 mL) を加え、室温にて 3 時間攪拌した。反応終了後、沈殿物を遠心分離にて固相分離した。得られた固体に、水及びアセトン洗浄-遠心分離を 2 回繰り返し、室温で一晩乾燥させ、白色粉末を得た (μ -PSt-g-PEI/m-TA@SiO₂)。 (Figure 4-7)。また μ -PSt-g-PEI/MA, μ -PSt-g-PEI/AA, μ -PSt-g-PEI/SA, μ -PSt-g-PEI/(D, L, DL)-TA に代えて、上記と同様の実験条件にてシリカ複合化を行った。アジピン酸から得た錯体は、 μ -PSt-g-PEI/AA@SiO₂, コハク酸では、 μ -PSt-g-PEI/SA@SiO₂, 酒石酸では、 μ -PSt-g-PEI/(D, L, DL)-TA@SiO₂ と表記した。

4-2-3-3. μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂ の焼成

メソ酒石酸と μ -PSt-g-PEI からなる酸-塩基錯体をテンプレートしたシリカ複合体 (μ -PSt-g-PEI/m-TA@SiO₂) (50 mg) を 800 °C で焼成することにより、テンプレートである酸塩基錯体を除去し (昇温時間 1h, 保持時間 1h)、白色粉末を得た (μ -SiO₂ (m-TA)) (Figure 4-7)。他の酸からなるシリカ複合体も同条件にて焼成した。アジピン酸から得た錯体は、 μ -SiO₂ (m-AA), コハク酸では、 μ -SiO₂ (SA), 酒石酸では、 μ -SiO₂ (D, L, DL)-TA と表記した。

4-2-3-4. アミノプロピルトリメトキシシランを用いた焼成シリカのシリカエッチング

30 mL ナスフラスコに 4 種類のアキラル酸と μ -PSt-g-PEI からなる焼成シリカ (μ -SiO₂ (m-TA, MA, SA, AA)) (30 mg)、アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) (0.5 mL) と水 (7.5 mL) を加え、100 °C で 12 時間反応した。反応終了後、沈殿物を遠心分離にて固相分離した。得られた固体をアセトンで洗浄し、室温で一晩乾燥させ、白色粉末を得た。

4-2-3-5. μ -PSt-g-PEI/Tart 及び μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ の銀導入

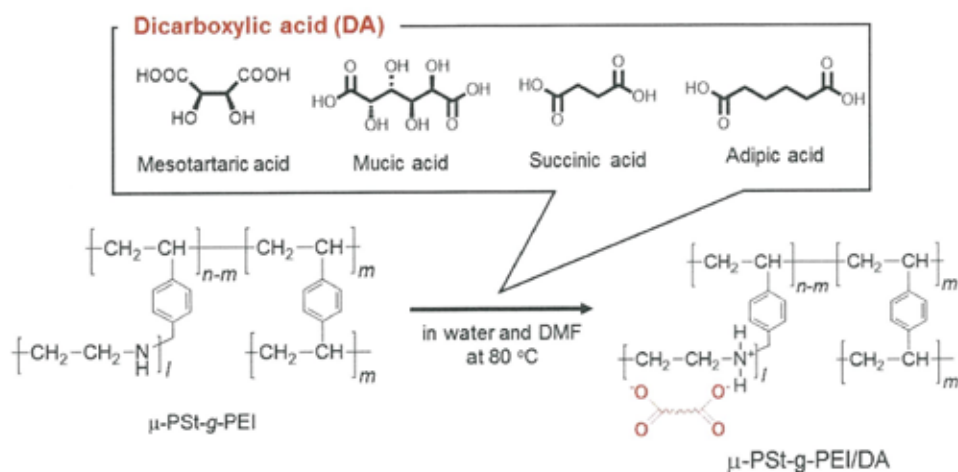
スクリー管に硝酸銀 (50 mg) と蒸留水 (20 mL) を加え、溶解するまで室温で攪拌した。その後、 μ -PSt-g-PEI/Tart あるいは μ -PSt-g-PEI・Tart@SiO₂ (50 mg) をそれぞれ加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、沈殿物を遠心分離にて固相分離した。得られた固体を水及びアセトンで洗浄-遠心分離し、その後、常温常圧下にて一晩乾燥させ、茶褐色粉末を得た。

4-2-3-6. μ -PSt-g-PEI/Tart の酸化チタン複合化

μ -PSt-g-PEI と酒石酸からなる μ -PSt-g-PEI/Tart の酸化チタン複合化プロセスを Figure 4-8 に示した。スクリー管に乳酸チタン (1 mL), 蒸留水 (10 mL) と 1M アンモニア水 (1 mL) を加え、30 分間攪拌した。続いて、別スクリー管に μ -PSt-g-PEI/Tart (50 mg)、蒸留水 (10 mL) を加え、分散するまで攪拌した。その分散液に調整した乳酸チタン水溶液を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、遠心分離にて回収後、水及びアセトンで洗浄した。その後、常温常圧下にて一晩乾燥し、白色粉末固体を得た。

4-3. 結果と考察

4-3-1. μ -PSt-g-PEI とアキラルなジカルボン酸系の酸-塩基相互作用によるマイクロボール状酸-塩基錯体 (μ -PSt-g-PEI/DA) の合成と構造解析



Scheme 4-1. Synthesis of μ -PSt-g-PEI/DA.

μ -PSt-g-PEI に様々なジカルボン酸 (メソ酒石酸、粘液酸、コハク酸、アジピン酸) を水-DMF 混合溶媒中、(粘液酸の場合、1M 塩酸-1M アンモニア水溶液) で反応し、4種類の酸-塩基錯体 (μ -PSt-g-PEI/m-TA, μ -PSt-g-PEI/MA, μ -PSt-g-PEI/SA, μ -PSt-g-PEI/AA) を合成した (Scheme 4-1)。FT-IR スペクトルより、いずれも 3300 cm^{-1} に ν N-H、 2500 cm^{-1} 周辺に ν N⁺-H、 2920 cm^{-1} 及び 2850 cm^{-1} に ν C-H のピークが検出された。さらに 1500 cm^{-1} に ν COO⁻ に帰属される新たなピークが出現した (Figure S4-1)。¹³C CP/MAS NMR スペクトルより、メソ酒石酸及び粘液酸の双方において、50 ppm にエチレンイミンユニット ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$)、74 ppm にヒドロキシメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$)、140 ppm にカルボニル炭素 ($\text{C}=\text{O}$) に帰属される3つのピークを検出した (Figure S4-3)。以上のスペクトル結果から、 μ -PSt-g-PEI とジカルボン酸の反応は進行したことを示唆した。XRD では、粘液酸を除き、全てハローピークを示し、 μ -PSt-g-PEI と完全に異なった (Figure S4-2)。SEM 画像から、メソ酒石酸、アジピン酸、コハク酸から作製した錯体は、直径 $3.8 (\pm 0.3)\text{ }\mu\text{m}$ のマイクロスフィア表面の所々に皺が見られた (Figure 4-5a, b, d)。興味深いことに、粘液酸の場合、メロン皮のようなネットワーク表面を有する直

径 $3.5 (\pm 0.2) \mu\text{m}$ のマイクロスフィアを観察した (Figure 4-5c)。酸-塩基錯体の元素組成を調べるため、元素分析により C, H, N の組成比を測定し、そこから酸導入率を見積もった。その結果、ジカルボン酸の導入により、いずれも C の組成比は増加し、N は減少傾向を示した。メソ酒石酸や粘液酸は、 $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ と完全に反応が進行した。一方、アジピン酸やコハク酸では、その $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ への導入率が 80%であった (Table 4-1)。この差異は、ジカルボン酸のヒドロキシ基や炭素スペーサー数などの分子構造に起因すると考えられる。以上の結果を踏まえて、 $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ とジカルボン酸の反応により、マイクロスフィアを保持した酸-塩基錯体 ($\mu\text{-PSt-g-PEI/DA}$) を調整し、これらのテンプレートにしたシリカ複合化について検討した。

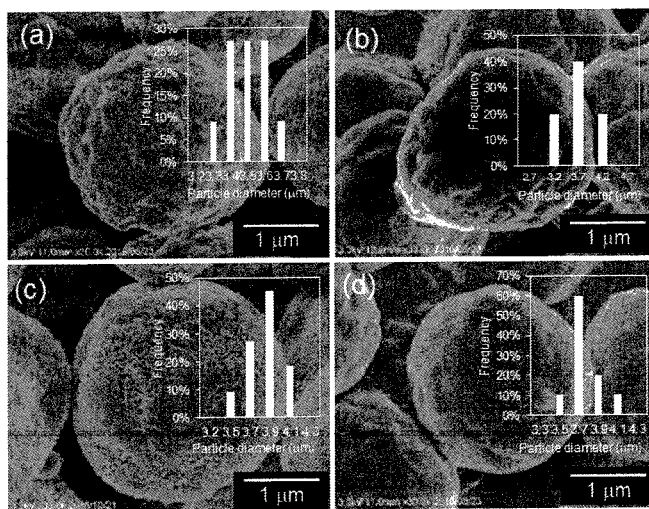


Figure 4-5. SEM images and histograms of (a) $\mu\text{-PSt-g-PEI/m-TA}$, (b) $\mu\text{-PSt-g-PEI/SA}$, (c) $\mu\text{-PSt-g-PEI/MA}$, (d) $\mu\text{-PSt-g-PEI/AA}$.

Table 4-1. Elemental analysis and loading yields of dicarboxylic acids

Complex sample	Measurement value (%)	Acids Loading (%)
	C : H : N	
$\mu\text{-PSt-g-PEI}$	40.1 : 9.6 : 16.7	-
$\mu\text{-PSt-g-PEI/m-TA}$	39.9 : 9.3 : 12.9	100
$\mu\text{-PSt-g-PEI/MA}$	39.3 : 7.7 : 9.8	100
$\mu\text{-PSt-g-PEI/AA}$	42.6 : 8.4 : 9.9	86.6
$\mu\text{-PSt-g-PEI/SA}$	39.9 : 6.6 : 9.7	76.4

4-3-2. μ -PSt-g-PEI/DA のシリカ複合化 (μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂)

4-3-1.で合成した 4 種類の μ -PSt-g-PEI/DA のテンプレート機能を調べるために、 μ -PSt-g-PEI/DA と TMOS を反応させることにより、シリカ複合体(μ -PSt-g-PEI/m-TA@SiO₂, μ -PSt-g-PEI/MA@SiO₂, μ -PSt-g-PEI/SA@SiO₂, μ -PSt-g-PEI/AA@SiO₂) を作製した。FT-IR スペクトルより、2950 cm⁻¹ 及び 2985 cm⁻¹ にメチレン基の伸縮振動、1050 cm⁻¹ に Si-O-Si に起因する伸縮振動を検出した (Figure S4-4)。TGA より、シリカ析出量は、アジピン酸 (71 wt%) > コハク酸 (68 wt%) > 粘液酸 (45 wt%) > メソ酒石酸 (32 wt%) の序列であり、ジカルボン酸種によって大きく異なった (Figure 4-6)。これは、ヒドロキシ基 (O-H) の存在がシリカ析出を何らかの影響をもたらしていると考えられる。Figure 4-7 に SEM 画像を示した。 μ -PSt-g-PEI/DA は、ジカルボン酸種に関係なく、全て 2.2 μ m 前後のマイクロスフィアを維持したが、その表面構造は異なった。例えば、メソ酒石酸系は、ナノファイバー構造 (Figure 4-7a, e)、粘液酸系は、ナノプレートが密に被覆したマイクロスフィアを観察した (Figure 4-7c, g)。一方、アジピン酸やコハク酸系は、約 30 nm のシリカナノ粒子に被覆されたマイクロボールを示した (Figure 4-7b, d, f, h)。XRD の結果から分かるように、粘液酸や酒石酸から得られたマイクロボール錯体は、 μ -PSt-g-PEI とは異なる結晶性を示すことから、不特定のコンフォメーションがマイクロボール空間に潜在しているため、シリカ析出を介して、ナノファイバーやナノプレートへと構造指向したと考えられる。一方、アジピン酸やコハク酸系は、マイクロボール錯体形成に伴い、表面エネルギー的に最も安定な球状シリカ形成を促す。従って、ジカルボン酸の分子構造及びそれらから作製したマイクロボール錯体の結晶性が、シリカ構造に大きな影響を及ぼすと考えられる。以上の結果を踏まえて、有機酸は、その錯体表面にナノ構造を指向するポテンシャルを秘めており、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。

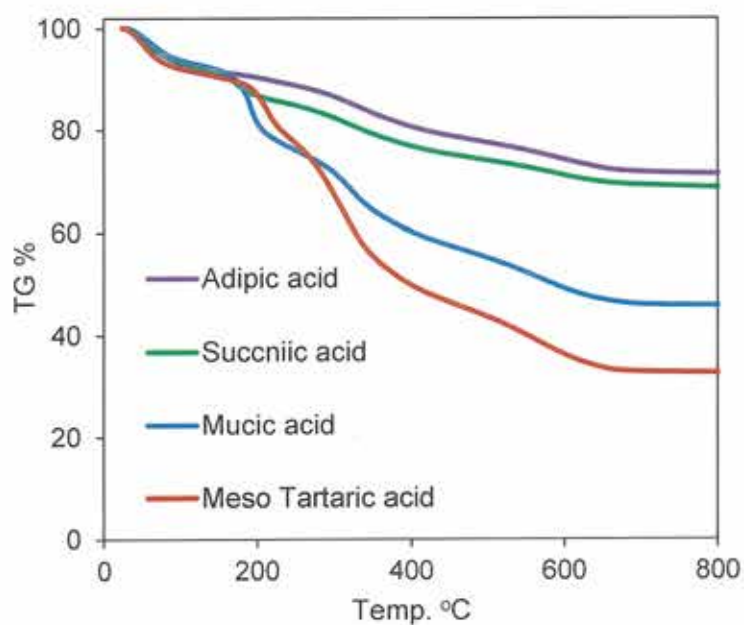


Figure 4-6. TGA curves of μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂ mediated from various dicarboxylic acid species

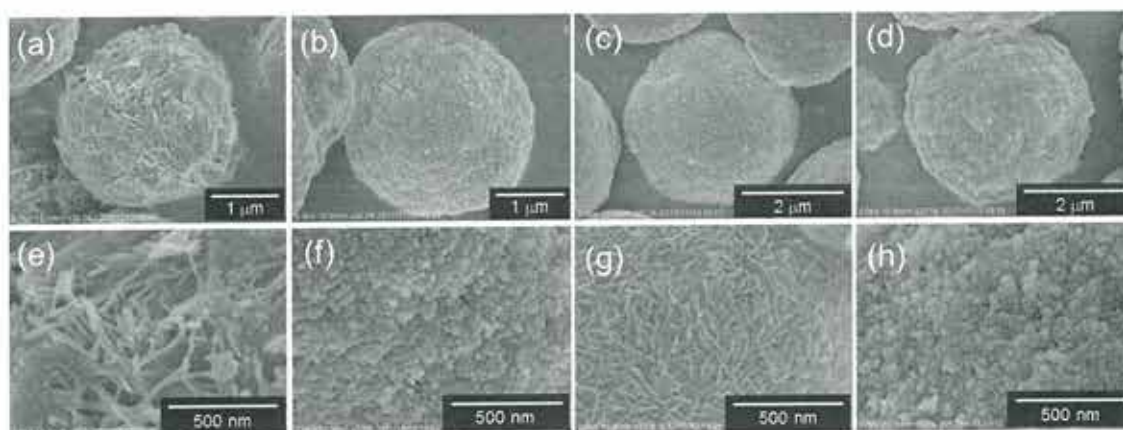


Figure 4-7. SEM images and high magnification of (a, e) μ -PSt-g-PEI/m-TA@SiO₂, (b, f) μ -PSt-g-PEI/SA@SiO₂, (c, g) μ -PSt-g-PEI/MA@SiO₂, (d, h) μ -PSt-g-PEI/AA@SiO₂.

4-3-3. μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂ の焼成

4-3-2.で作製したナノ表面構造の異なる μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂を焼成し、テンプレートが除去された後の構造特徴について調査した。さらに APS で焼成シリカの表面をエッチングし、内部構造の観察を試みた。Figure 4-8 の SEM 画像に示すように、メソ酒石酸系はナノファイバー (Figure 4-8 a,e)、粘液酸系は密なナノシートに被覆されたマイクロスフィアであった (Figure 4-8 c, g)。一方、アジピン酸やコハク酸系は、約 30 nm のナノ粒子がマイクロスフィア表面上に密に被覆した (Figure 4-8b, d, f, h)。これらの構造は全て、焼成前とほとんど同様であることから、 μ -PSt-g-PEI/DA@SiO₂ 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が確認された。それらの焼成シリカの内部情報を探るため、窒素吸脱着等温線、細孔径分布、BET 表面積を測定した (Figure 4-9)。窒素吸脱着等温線より、アジピン酸、コハク酸及び粘液酸は、メソ細孔の存在に起因するIV型のヒステリシスループを示し、酒石酸は、細孔径の無いII型曲線であった。細孔径分布では、3.5~3.8 nm の分布曲線を示し、メソポアを有していた。BET 表面積の序列は、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) を示し、カルボン酸種によって異なった。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。APS を用い、表面エッチングした 4 種類の焼成シリカの SEM を Figure S4-5 に示した。いずれの酸を用いてもシリカナノ粒子に覆われたマイクロスフィアであったが、アジピン酸やコハク酸の方が、密に被覆していた。従って、焼成シリカの内部空間は、シリカナノ粒子で構築されることが示唆された。

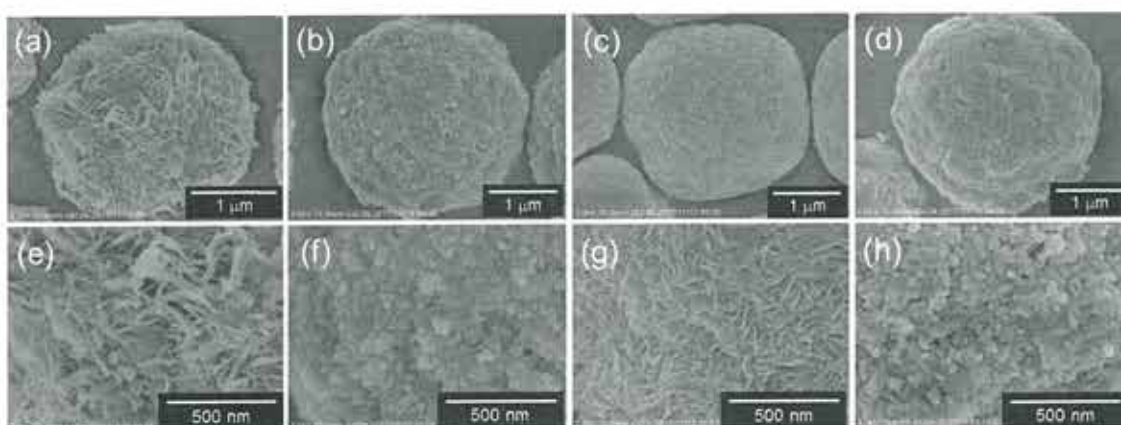


Figure. 4-8. SEM images and high magnification after calcination of μ -PSt-g-PEI/dicarboxylic acid@SiO₂ mediated from different kinds of dicarboxylic acid such as (a, e) m-TA, (b, f) SA, (c, g) MA, (d, h) AA.

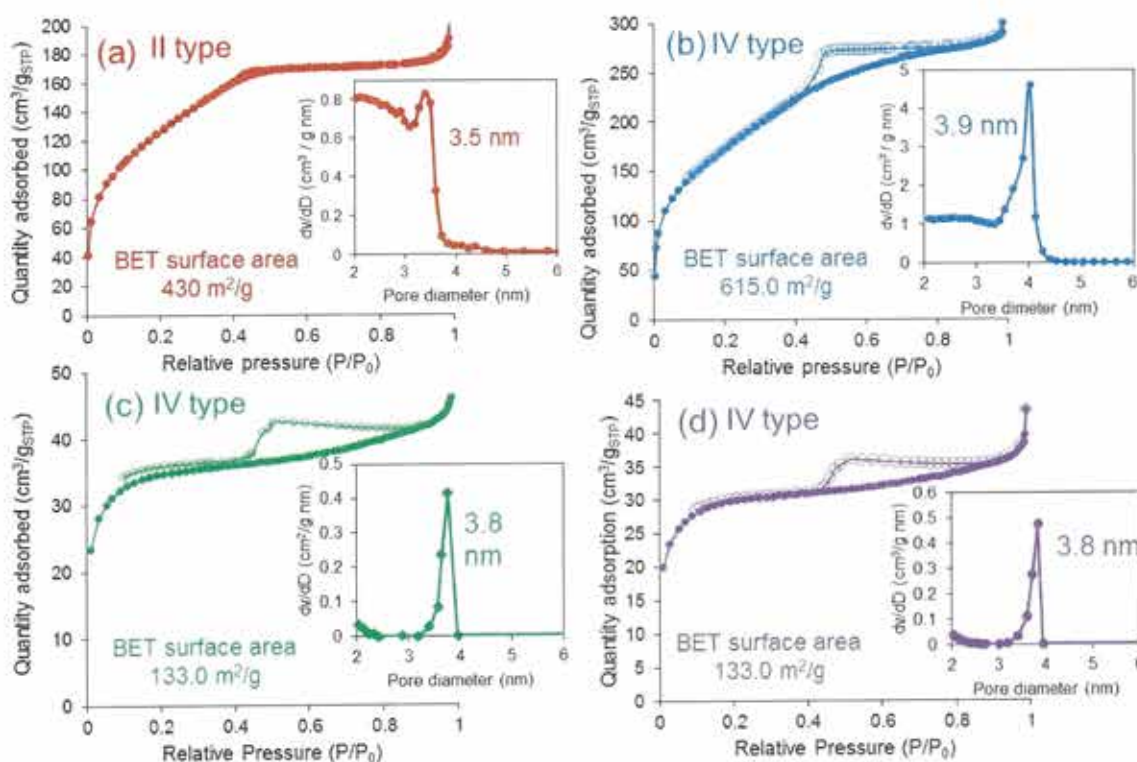
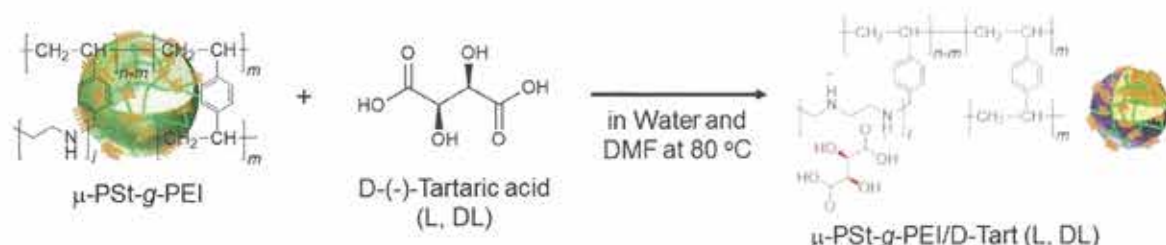


Figure. 4-9. N₂ adsorption desorption isotherms, pore size distributions and BET surface area after calcination of m-PSt-g-PEI/DA@SiO₂ mediated from various dicarboxylic acid such as (a) m-TA, (b) MA, (c) SA, (d) AA.

4-3-4. μ -PSt-g-PEI と酒石酸の酸-塩基相互作用からなるキラリティを有するマイクロゲル錯体の合成と構造解析



Scheme 4-2. Synthesis of μ -PSt-g-PEI/D-Tart (L, DL)

μ -PSt-g-PEI と 3 種類の酒石酸 (D, L, DL) を反応させることで、キラル錯体 (μ -PSt-g-PEI/Tart) を合成した (Scheme 4-2)。FT-IR スペクトルより、 1650 cm^{-1} にカルボニル (C=O) の伸縮振動、 2600 cm^{-1} に 3 級アミン ($\text{N}^+\text{-H}$) に起因する伸縮振動が検出された。しかしながら、DL 体は、 3300 cm^{-1} に 2 級アミン (-NH-) の伸縮振動が観測されたため、完全な錯体形成に至らなかった (Figure S4-6)。D 体酒石酸で作製したキラル錯体の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルを Figure S4-7 に示した。45 ppm に エチレンジアミンユニット ($\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$) に帰属されるメインピークに加えて、74 ppm にヒドロキシメチレン基 ($\text{-CH}_2\text{OH}$) 及び 174 ppm のカルボニル基 (C=O) に由来する新たなピークを観測した。以上のスペクトル結果から、キラル錯体の形成が示唆された。Figure 4-10 にキラル錯体の XRD 結果を示した。D 体及び L 体いずれも $2\theta = 15.1, 24.5, 24.7, 34.0^\circ$ に回折パターンが見られ、LPEI と酒石酸からなるキラル錯体の回折パターンと一致した。 μ -PSt-g-PEI/Tart の SEM 画像は、全て $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 前後のマイクロスフィアであり、D 及び L 体のキラル錯体は波紋のような皺表面 (Figure S4-8a-b, d-e)、DL 体はスムーズな表面を示した (Figure S4-8c, f)。これは、 μ -PSt-g-PEI と酒石酸が反応したことによる、キラルな分子コンフォメーション形成に伴うマイクロボール表面の歪みであると解釈した。一方、Figure 4-7 の FT-IR スペクトルから支持されたように、DL 体は錯体形成が不完全であるため、表面構造は変化しなかった。次にこれらキラル錯体

のキラリティを DRCD スペクトル測定によって評価した。220 nm 周辺に D 体は正、L 体は負のコットン効果が見られ、鏡像関係を示唆する CD 波形を示した。これは、酒石酸に起因する CD シグナルであり、錯体形成に直接関与するコットン効果とは言い難い (Figure 4-11)。以上の結果を踏まえて、 μ -PSt-g-PEI と酒石酸によるマイクロボール状キラル錯体の合成は可能であるが、キラリティの存在は、明確ではなかった。

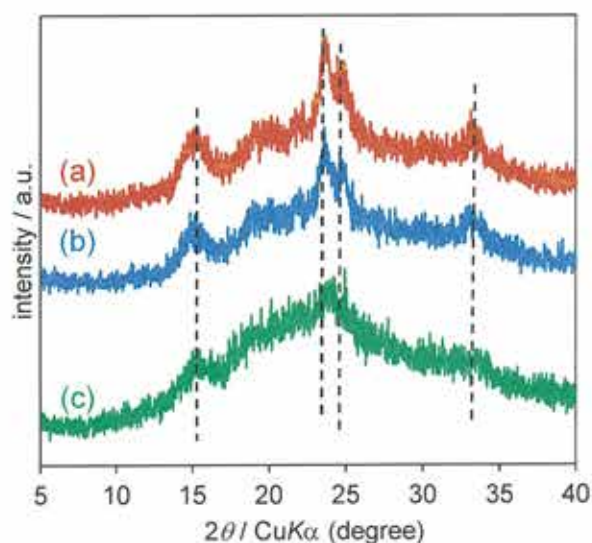


Figure 4-10. XRD patterns of μ -PSt-g-PEI/Tart complex mediated from (a) D-tart, (b) L-tart and (c) DL-tart.

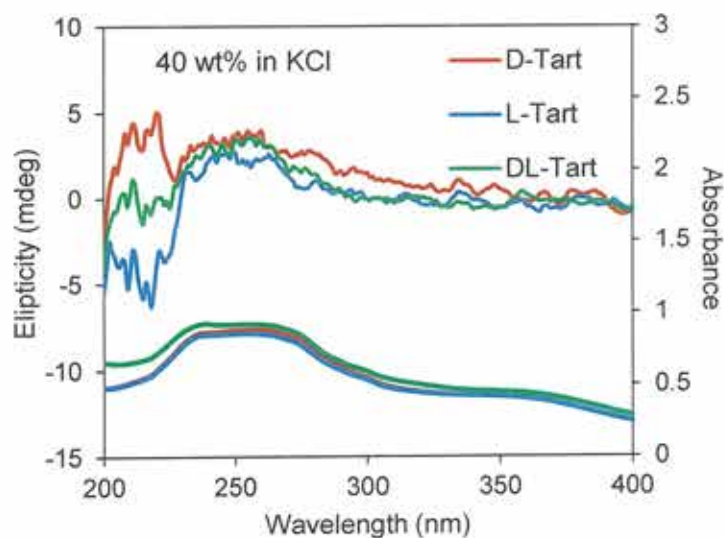


Figure 4-11. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart complex mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-3-5. μ -PSt-g-PEI/Tart のナノ銀導入

当研究室の以前の報告にて、LPEI と酒石酸からなるキラル錯体をテンプレートにしたシリカ複合体に銀イオンを導入、さらに焼成を施すことにより、キラルシリカ上でナノ銀を形成することを明らかにした。このナノ銀特有のプラズモン共鳴現象により、キラルシリカの CD 信号が誘起され、400 nm 周辺のプラズモン共鳴に対応した CD シグナルが強く検出された。従って、キラルシリカが持つキラル情報をナノ銀に転写できることを明らかにした¹²。この方法に倣い、 μ -PSt-g-PEI/(D, L, DL)-Tart 硝酸銀を反応させたキラル銀錯体を作製し、その誘起 CD を評価した。最初に、銀の結晶状態を XRD で調べると、全てナノ銀に由来する回折ピークが観測された (Figure S4-9)。このことから、導入された硝酸銀は、 μ -PSt-g-PEI/Tart 上でナノ銀へと還元することができた。Figure 4-12 にナノ銀が搭載された μ -PSt-g-PEI/Tart の SEM-EDX を示した。マイクロスフィア表面上に均一に銀が存在し、D 体及び L 体共に、鱗のようなナノフレーク構造が点在していた (Figure 4-12a-c, e-g)。面白いことに、ラセミ体からは、ポーラスネットワーク構造が観察された (Figure 4-12d, h)。この表面構造発現の理由は不明であるが、おそらく、D 及び L 体から形成した錯体と DL 錯体の表面では、結晶性の回折パターンが若干異なるため、それら錯体のコンフォメーションも異なることが示唆され、ナノ銀形成に伴う結晶成長方向が変化されたと解釈した。DRCD 及び UV-vis スペクトルから、興味深いことに、400~600 nm にナノ銀のプラズモン共鳴に対応した正負のコットン効果が明確に現れた (Figure 4-13)。従って、 μ -PSt-g-PEI/Tart が保有するキラル情報が、ナノ銀に伝播し、結果的に、 μ -PSt-g-PEI/Tart は、錯体としてのキラリティを有していることが示唆された。

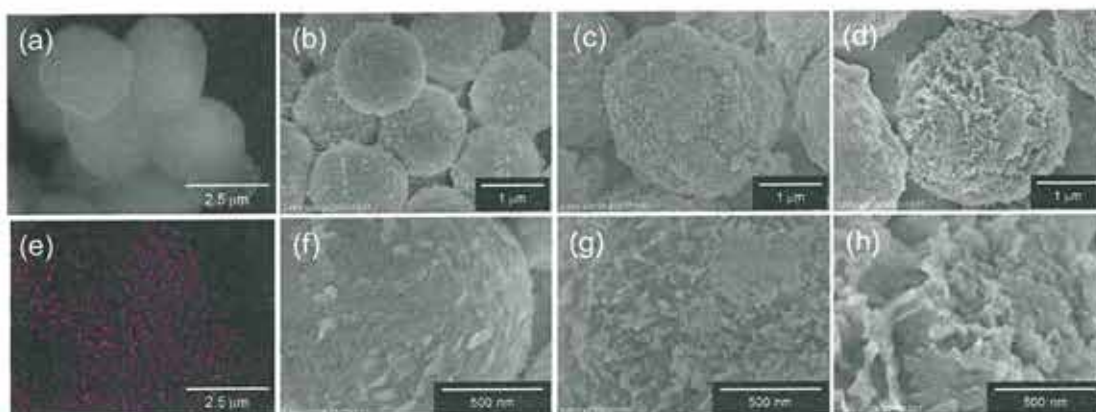


Figure 4-12. SEM and EDX mapping images of μ -PSt-g-PEI/Tart/Ag mediated from (a, b, e, f) D-tart, (c, g) L-tart and (d, h) DL-tart.

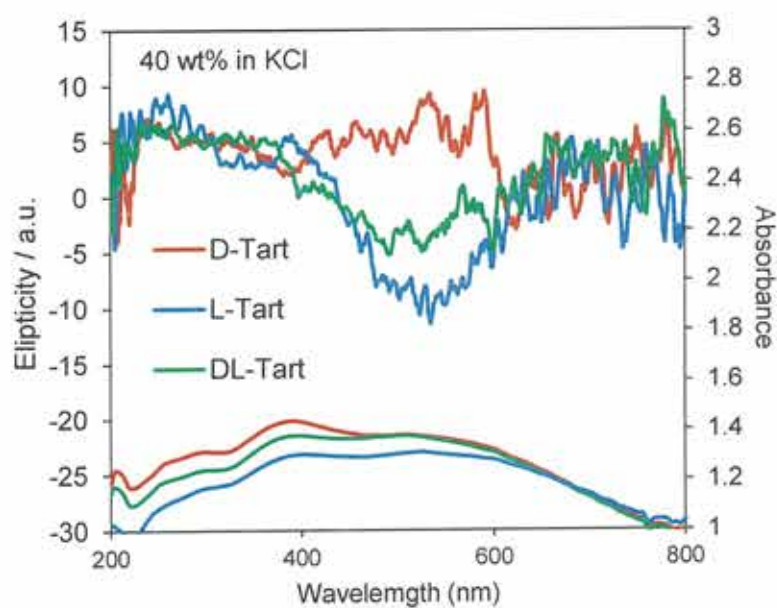


Figure 4-13. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart/Ag mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-3-6. μ -PSt-g-PEI/Tart の酸化チタン複合化 (μ -PSt-g-PEI/Tart@TiO₂)

当研究室は、LPEI と酒石酸からなるキラル錯体をテンプレートにしたキラル酸化チタンの合成を確立した。このキラル酸化チタンは、200 nm~400 nm の紫外光吸収に対応した CD 信号を顕著に示した。従って、キラリティを酸化チタンに転写できることを明らかにした。この知見に倣い、 μ -PSt-g-PEI/Tart のキラル情報について調べた。4-3-5.で作製した μ -PSt-g-PEI/Tart と乳酸チタンを反応させることにより、キラル酸化チタン複合体 (μ -PSt-g-PEI/Tart@TiO₂) を作製した。TGA より、21 ~25 wt%前後の酸化チタンが析出した (Figure S4-10)。SEM-EDX から、酒石酸の種類に関係なく、酸化チタンは 2.2 μ m のマイクロスフィア表面上に均一に存在し、凸凹した皺表面が観察された (Figure S4-11)。CD 及び UV-vis スペクトルから、面白いことに、310~340 nm の酸化チタンの紫外吸収領域に対応した正と負のコットン効果が明瞭に現れた (Figure 4-14)。このことから、 μ -PSt-g-PEI/Tart は、ナノ銀だけでなく酸化チタンにもキラル情報の伝播を可能したと考えられる。つまり、 μ -PSt-g-PEI/Tart のマイクロスフィア空間にキラル情報が内在していると考えられる

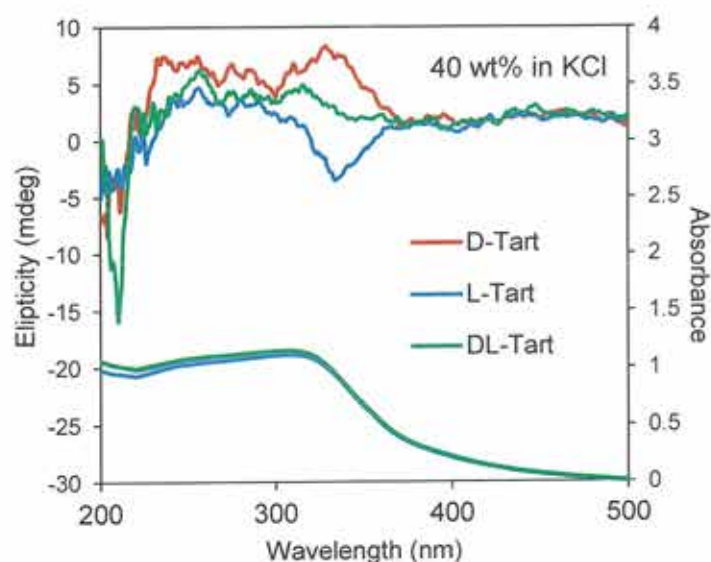


Figure 4-14. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart@TiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-3-7. キラルなマイクロゲル錯体のシリカ複合化 (μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂)

アキラルなジカルボン酸と μ -PSt-g-PEI をからなる酸-塩基錯体は、ユニークなナノファイバーやナノプレートをもつマイクロボール状シリカを作製できる。一方、キラル錯体の持つキラル情報をナノ銀や酸化チタン形成と同時に伝播できることが明らかとなった。この特性をシリカにも適用可能かどうか検証するため、 μ -PSt-g-PEI/Tart をテンプレートにシリカ複合化した。FT-IR スペクトルより、1650 cm⁻¹にカルボニル基 (C=O) の伸縮振動、1053 cm⁻¹にシリカ (Si-O-Si) に帰属される伸縮振動を示した (Figure S4-12)。TGA から、D 体及び L 体の μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂は 47 wt%、DL 体は 55 wt%のシリカが析出し、 μ -PSt-g-PEI@SiO₂と同程度であった (Figure S4-13)。 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂のモルフォロジーを SEM 観察し、その結果を Figure 4-15 に示した。D 体及び L 体は、1.7 (\pm 0.2) μ m の マイクロスフィア表面上に約 20 ~ 50 nm のフレーク構造が観察された (Figure 4-15a-b, d-e)。一方、ラセミ体は、球状ナノ粒子に覆われたマイクロ球であり、アジピン酸やコハク酸と同じ表面構造であった (Figure 4-15c, f)。このナノフレーク構造発現は、 μ -PSt-g-PEI/Tart が有するコンフォメーションに起因していると考えられる。DRCD 及び UV-vis スペクトルから、220 nm 周辺にて、酒石酸に起因する正と負のコットン効果を示した (Figure 4-16)。シリカ析出前と比べて、CD 強度は減少したものの、キラリティは保持されることが分かった。以上の結果より、キラリティを有する酒石酸から作製したマイクロボール状錯体は、アキラル酸とは異なる約 30 nm のナノフレーク状のシリカへと指向した。

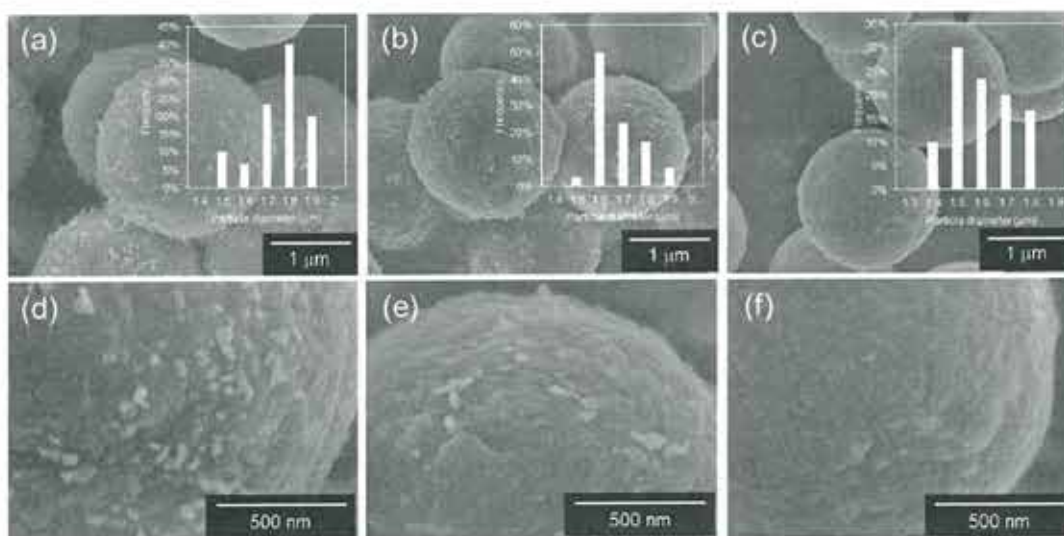


Figure 4-15. SEM images of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ mediated from (a, d) D-tart, (b, e) L-tart and (c, f) DL-tart.

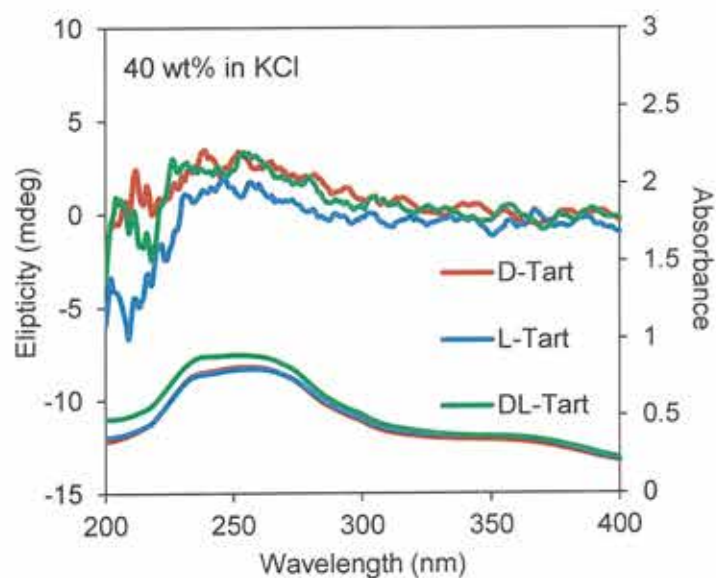


Figure 4-16. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-3-8. μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ の焼成によるキラル転写

4-3-7. で作製した μ -PSt-g-PEI/Tart のキラル情報をシリカに転写できるか確かめるために、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ を 800 °C で焼成し、キラルテンプレートである μ -PSt-g-PEI/Tart を除去した。FT-IR スペクトルより、1030 cm⁻¹ にシリカ (Si-O-Si) の伸縮振動以外に、2930, 2850 cm⁻¹ にメチレン基 (-CH₂-) に帰属される伸縮振動が観測されたことから、テンプレートの完全除去はできてなかったと考えられる (Figure S4-14)。SEM より、 μ -PSt-g-PEI/Tart と同様、20~50 nm のナノフレークが点在したマイクロスフィアを維持した (Figure S4-15)。一方、DL 体系からは、さらに微細なナノフレーク構造が顕著に発現した (Figure S4-15)。DRCD 及び UV-vis スペクトルについて、Figure 4-17 に示した。 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ のシリカ自身のキラリティは検出できないため、アキラルゲストであるメチルナフトキノン (MNQ) を表面吸着した。その結果として、D 体以外に、L 体、DL 体いずれも、MNQ の 210 nm, 250 nm, 350 nm の吸収領域に全て信頼できる信号を示さなかった。

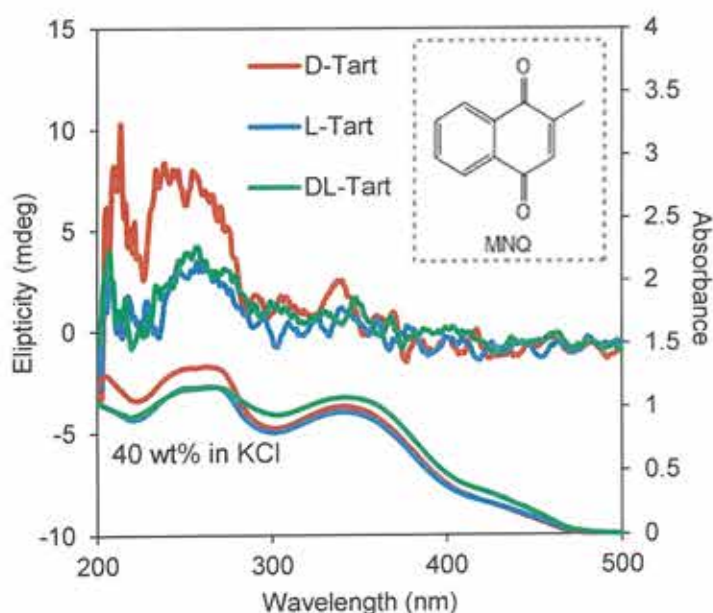


Figure 4-17. CD and UV-vis spectra of calcined SiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-3-9. μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ の銀導入

4-3-9.で述べたように、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ の DRCD 及び UV-vis スペクトルから、キラリティの存在は明らかにできなかった。そこで、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ に硝酸銀を加え、DRCD スペクトルにてキラリティを評価した。最初に、導入された銀の結晶性について XRD で解析すると、 $2\theta = 37.9, 44.5, 64.6, 77.9^\circ$ にナノ銀に起因する回折ピークを示した (Figure S4-16)。このことから、キラル錯体はシリカで被覆されているにもかかわらず、ナノ銀へと還元した。表面構造について、D 及び L はキラルシリカ複合体と同様、20 ~ 30 nm のナノフレーク構造が点在していた (Figure S4-17)。一方、DL 体系から、粘液酸に類似したナノプレートが密に集合した表面構造を観察した (Figure S4-18)。DRCD 及び UV-vis スペクトルから、DL 体を除いて、いずれも 400 ~ 500 nm と 520 nm ~ 800 nm の可視光領域にて、正負のコットン効果が顕著に見られた (Figure 4-18)。これは、銀のプラズモン共鳴に起因する誘起 CD であり、4-3-6.で作製したキラル銀錯体と比べて、CD 強度が大幅に増幅していた。ここでは、シリカ複合化によるキラル錯体の構造安定化に起因すると考えられる。以上の結果を総合的に考えると、 μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ のマイクロボール空間には、キラル情報が潜んでいると判断される。

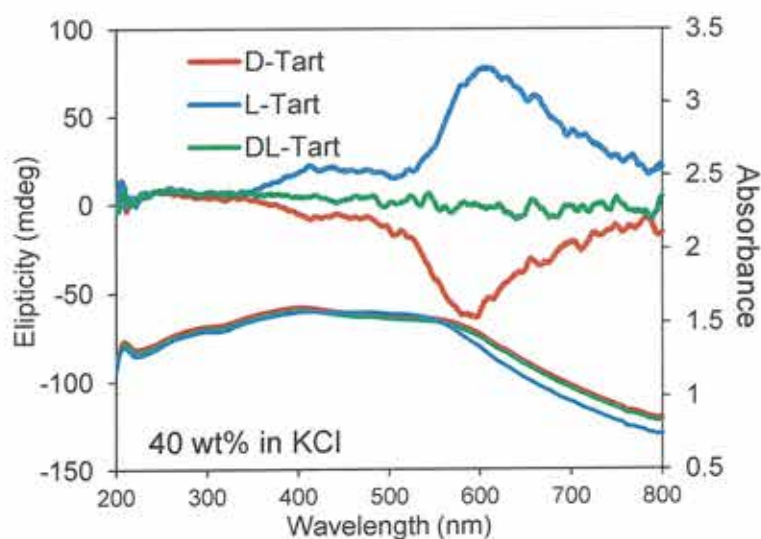


Figure 4-18. CD and UV-vis spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂/Ag mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

4-4. 結論

μ -PSt-g-PEI とアキラルなジカルボン酸であるメソ酒石酸、粘液酸、アジピン酸、コハク酸をそれぞれ酸-塩基相互作用させることで、独特なシリカ反応場として機能するマイクロスフィア錯体を得た。アジピン酸やコハク酸を導入した錯体上でシリカ複合化すると、約 30 nm のナノ粒子にカバーされたマイクロスフィア構造を形成した。一方、メソ酒石酸系は、ナノファイバー、粘液酸系は緻密にパッキングされたナノプレートの表面を有していた。これらナノ構造体形成機構については不明であるが、おそらく、ジカルボン種を選択が、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と考えられる。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ことを明らかにした。

μ -PSt-g-PEI にキラルな低分子有機酸として酒石酸を反応させ、キラル錯体 (μ -PSt-g-PEI/TA) を合成した。その錯体は、波紋のような皺表面を有するマイクロスフィアであり、酒石酸に対応する正負のコットン効果を示した。さらにそのシリカ複合化及び焼成を施すことにより、キラル転写を図った。そのシリカのマイクロボール構造は保持できたものの、CD 信号が大きく乱れたため、キラリティの存在は不明瞭であった。さらに誘起 CD を観測するために、酸化チタン複合化やナノ銀導入を試みた。そのキラル錯体に硝酸銀を反応させると、その銀イオンは、キラル錯体上でナノ銀へと還元された。その CD スペクトルから、500 ~ 600 nm 周辺にて、ナノ銀のプラズモン共鳴に起因する正負のコットン効果が観測された。キラル酸化チタン複合体の DRCD, UV-vis スペクトルから、380 nm の紫外吸収領域にて、正負のコットン効果が顕著に観測された。以上の検討により、サブ 5 μ m のマイクロスフィア状キラル錯体が有するキラル情報は、ナノ銀や酸化チタンに伝播されることが判明した。すなわち、 μ -PSt-g-PEI/TA はキラルテンプレートとして機能できることが明らかとなった。 μ -PSt-g-PEI/Tart はマイクロボール状キラルテンプレートとして、キラルなマイクロボール状無機酸化物合成に大きく貢献できると期待される。

4-5. 参考文献

1. Manfred Sumper, Eike Brunner, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 19-20.
2. Manfred Sumper, Eike Brunner, *ChemBioChem.*, 2008, **9**, 1190.
3. Tatsuya Kuno, Takayuki Nonoyama, Kiyoshi Hirao, Katsuya Kato, *Langmuir*, 2011, **27**, 13154-13158.
4. Adam F. Wallace, James J. DeYoreo, Patricia M. Dove, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **20**, 5244-5250.
5. S. Riva, *Materials Science and Technology*, 2016, 795-808.
6. Karl-Heinz Ernst, *Phys. Status Solidi B*, 2012, **249**, 2057-2088.
7. 金 仁華, セラミックス, 2014, 49, 380.
8. Hiroyuki Matsukizono, Ren-Hua Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 5862-5865.
9. 村上 拳, 平成 27 年度 修士論文 (2017)
10. Dong-Dong Yao, Hiroki Murata, Seiji Tsunega, and Ren-Hua Jin, *Chem. Eur. J.* 2015, **21**, 15667-15675.
11. Ren-Hua Jin, Dong-Dong Yao, and Rumi (Tamoto) Levi, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 7196-7214.

4-6. Supporting information

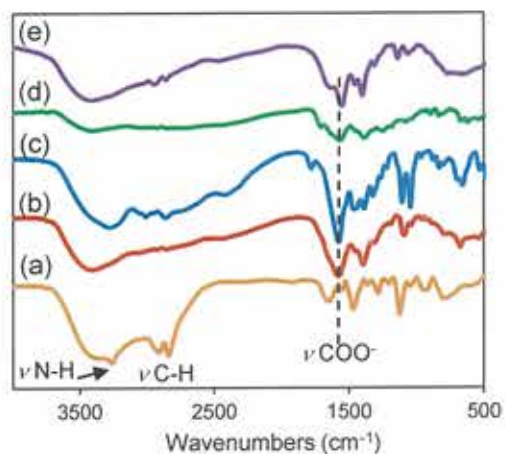


Figure S4-1. FT-IR spectra of (a) μ -PSt-g-PEI, (b) μ -PSt-g-PEI/m-TA, (c) μ -PSt-g-PEI/MA, (d) μ -PSt-g-PEI/SA, (e) μ -PSt-g-PEI/AA.

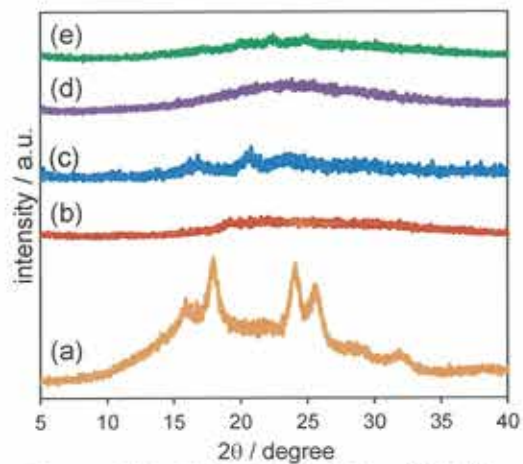


Figure S4-2. XRD of (a) μ -PSt-g-PEI, (b) μ -PSt-g-PEI/m-TA, (c) μ -PSt-g-PEI/MA, (d) μ -PSt-g-PEI/SA, (e) μ -PSt-g-PEI/AA.

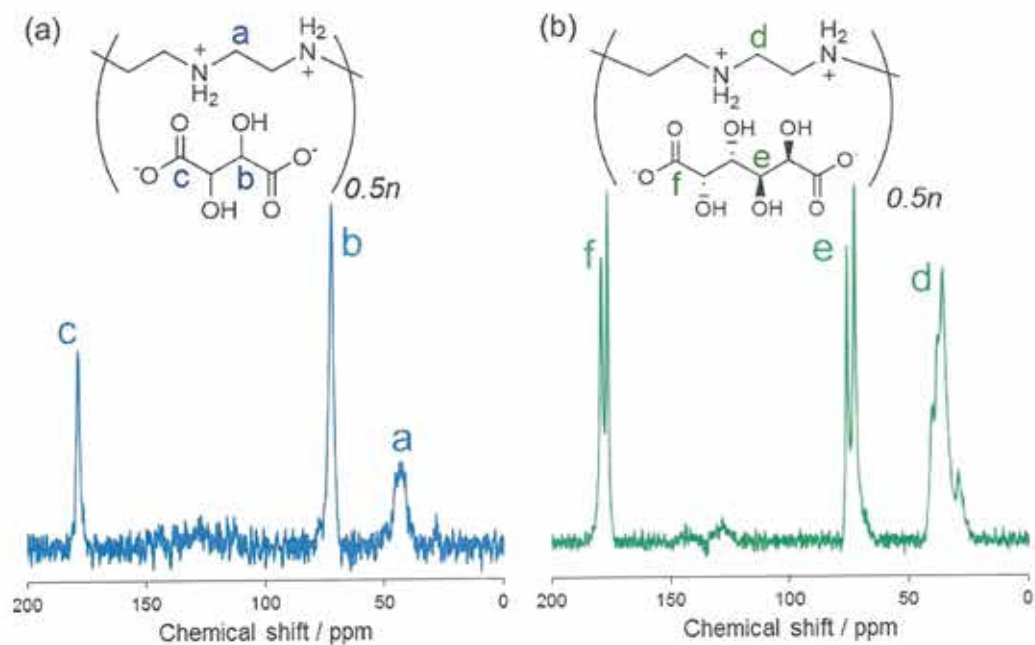


Figure S4-3. ^{13}C NMR spectra of (a) μ -PSt-g-PEI/m-TA and (b) μ -PSt-g-PEI/MA.

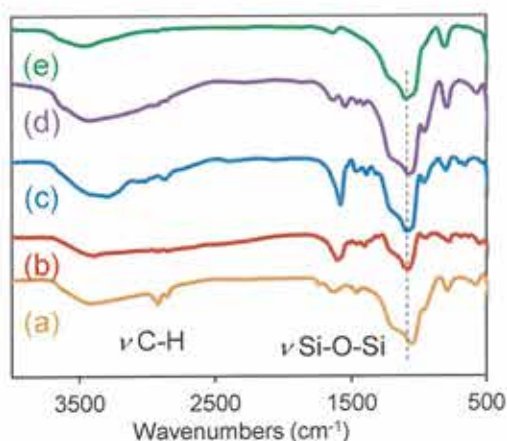


Figure S4-4 FT-IR spectra (a) μ -PSt-g-PEI (b) μ -PSt-g-PEI/m-TA@SiO₂, (c) μ -PSt-g-PEI/MA@SiO₂, (d) μ -PSt-g-PEI/AA@SiO₂, (e) μ -PSt-g-PEI/SA@SiO₂.

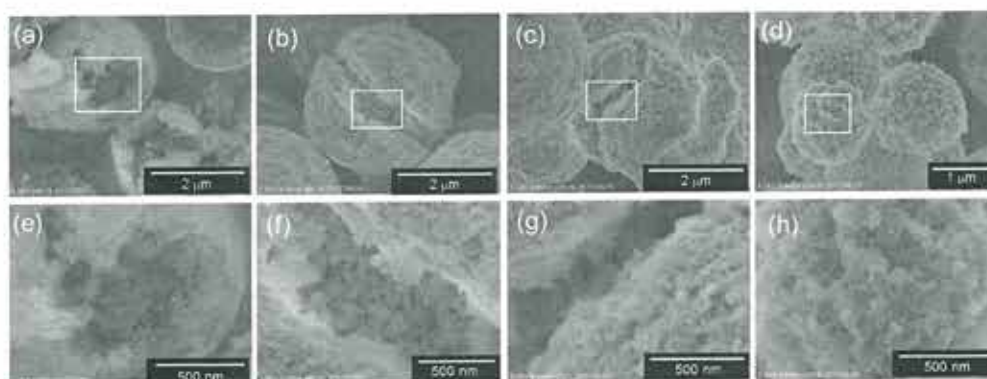


Figure. S4-5. SEM images (of magnified area) after APS treatment of calcination of μ -PSt-g-PEI/dicarboxylic acid@SiO₂ mediated by different kinds of dicarboxylic acid: (a, e) m-TA, (b, f) SA, (c, g) MA, (d, h) AA.

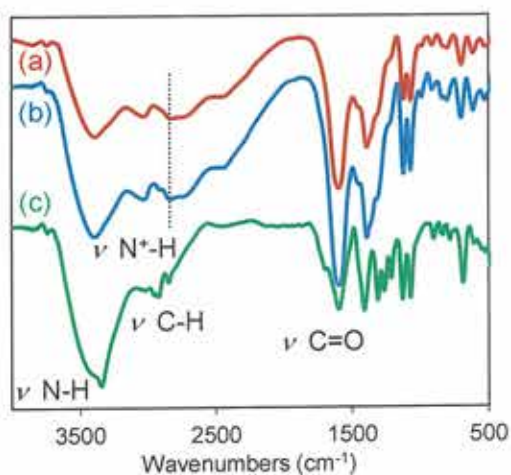


Figure S4-6. FT-IR spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart mediated from (a) D-tart, (b) L-tart and (c) DL-tart.

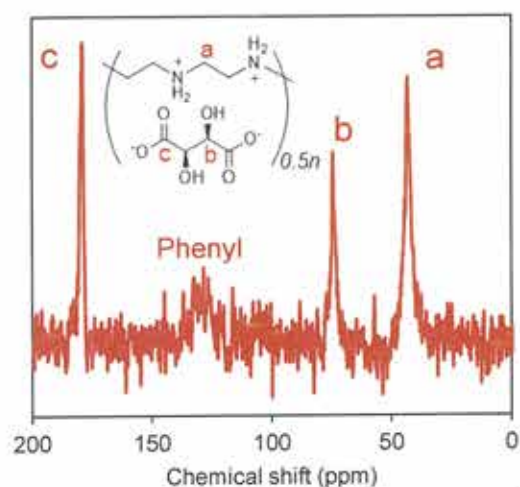


Figure S4-7. ¹³C CP/MAS NMR spectrum of μ -PSt-g-PEI/D-Tart.

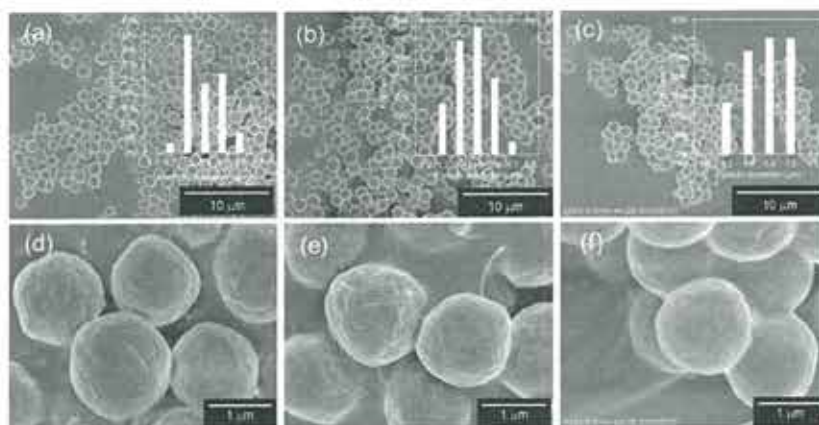


Figure S4-8. SEM images and histogram of μ -PSt-g-PEI/Tart mediated from (a, d) D-tart, (b, e) L-tart and (c, f) DL-tart.

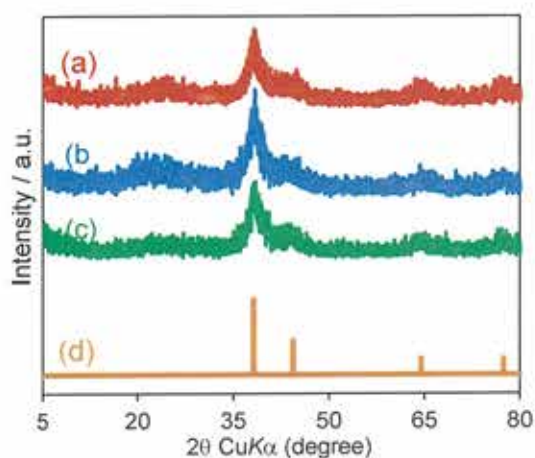


Figure S4-9. XRD patterns of μ -PSt-g-PEI/Tart/Ag complex mediated from (a) D-tart, (b) L-tart, DL-tart, (d) Ag ref.

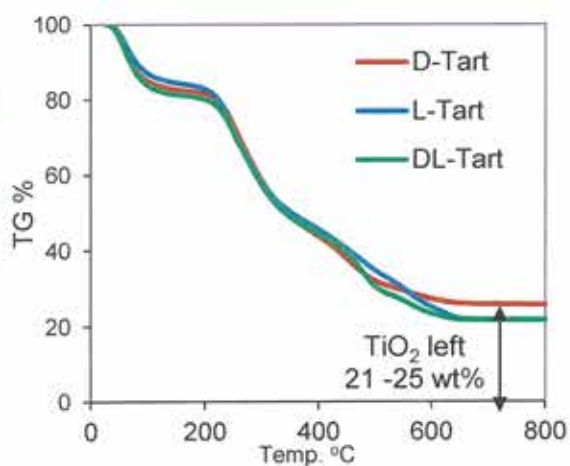


Figure S4-10. TGA curves of μ -PSt-g-PEI/Tart@TiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

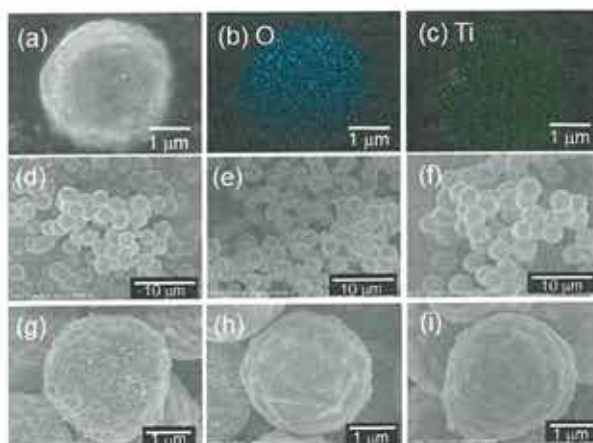


Figure S4-11. SEM and EDX mapping images of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂/TiO₂ mediated from (a-e, h) D-tart, (f, i) L-tart and (g, j) DL-tart.

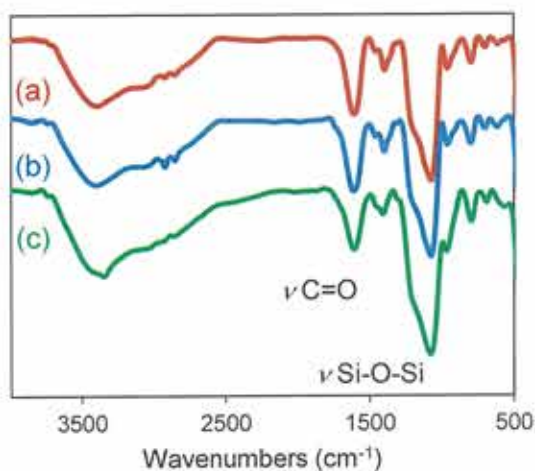


Figure S4-12. FT-IR spectra of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ mediated from (a) D-tart, (b) L-tart and (c) DL-tart.

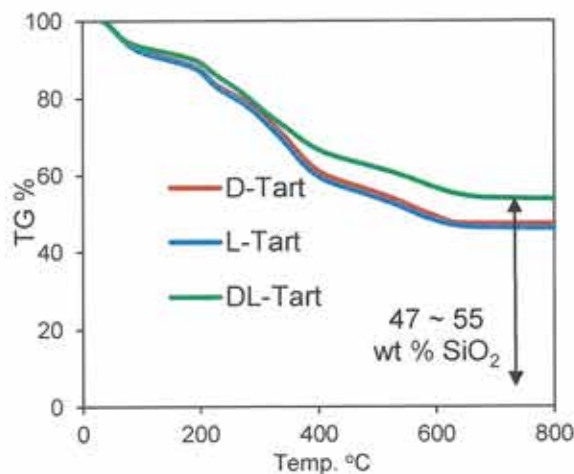


Figure S4-13. TGA curves of μ -PSt-g-PEI/Tart@SiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

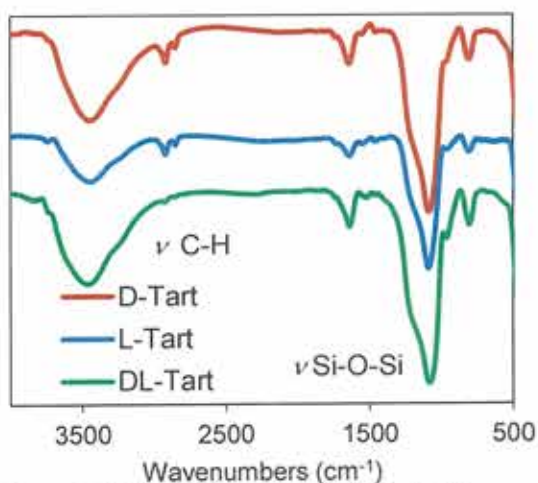


Figure S4-14. FT-IR spectra of calcined SiO₂ mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

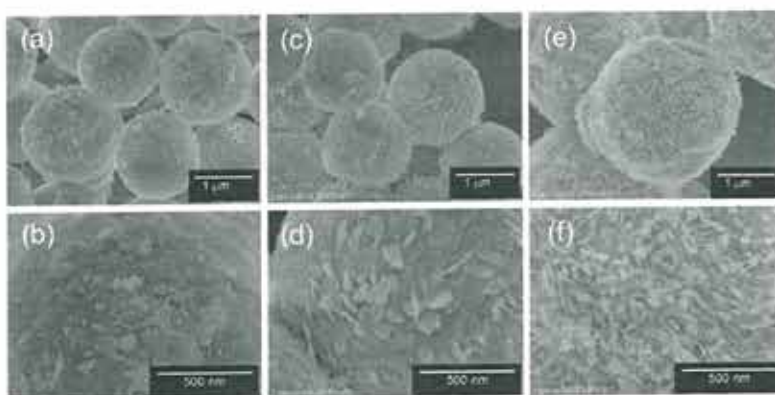


Figure S4-15. SEM images of calcined SiO₂ mediated from (a, b) D-tart, (c, d) L-tart and (e, f) DL-tart.

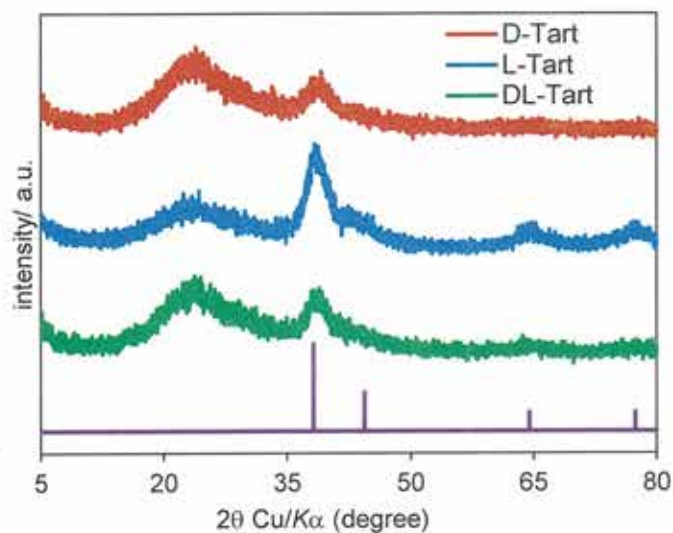


Figure S4-16. XRD patterns of μ -PSt-g-PEI/Tart/Ag mediated from D-tart, L-tart and DL-tart.

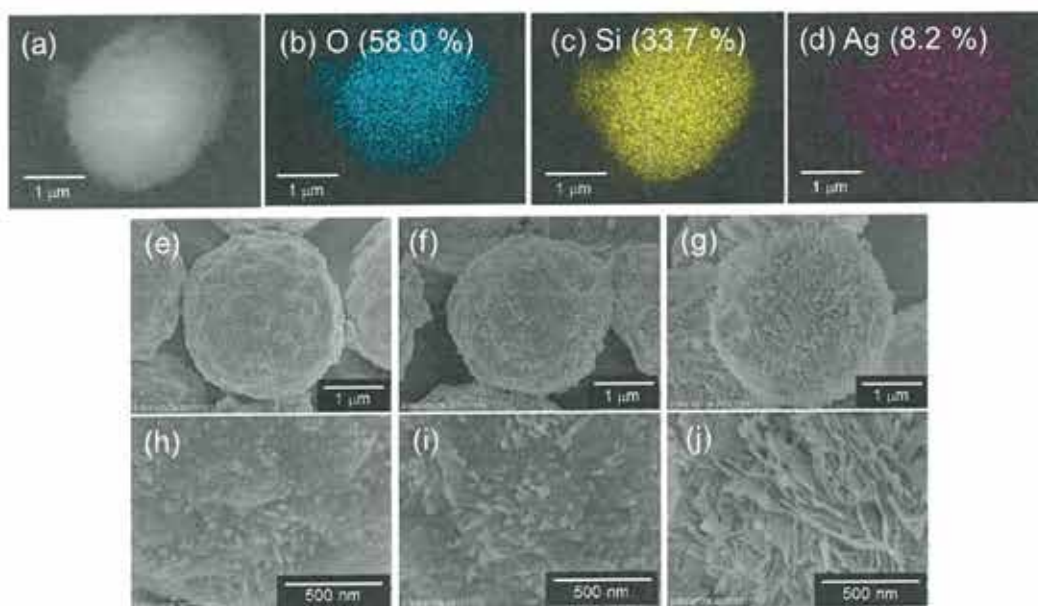


Figure S4-17. SEM and mapping images of μ -PSt-g-PEI/Tart@Ag mediated from (a-e, h) D-tart, (f, i) L-tart and (g, j) DL-tart.

第5章

ポリエチレンイミンマイクロゲルにテンプレートされる孤立遷移金属複合体 の合成と光触媒及び蛍光発光固体材料への応用

5-1. 緒言

酸化チタン (TiO_2) は、高屈折率及び化学安定性により、光触媒、半導体、化粧品、食品添加物など工業製品から日用品まで広範にわたり利用されている¹⁻²。 TiO_2 には大きく分けて3種類の結晶構造が存在し、それぞれアナターゼ (Anatase)、ルチル (Rutile)、ブルッカイト (Brookite) と呼称される。アナターゼ型の TiO_2 のバンドギャップは約 3.2 eV, ルチル型は約 3.0 eV である。 TiO_2 光触媒にこれらのバンドギャップに相当する光を照射することで、価電子帯 (VB) の電子が伝導体 (CB) へ励起される。さらに価電子帯の電子が抜けた穴はホールとして残り、正電荷を帯びている。この励起された電子とホールが TiO_2 表面の吸着物と反応するか、あるいは、酸素や水と反応することで活性酸素種 (スーパーオキシド (O_2^-), OH ラジカル、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$)) を生成し、この活性酸素種により、各種反応が引き起こされる。これらの光触媒機能が、防汚及び抗菌などのセルフクリーニング効果をもたらし、環境浄化材料として、注目を集めている (Figure 5-1)³⁻⁶。実用化を鑑みる際、紫外光吸収だけでは、非効率であるため、可視光応答型光触媒の開発が強く望まれる⁷。可視光応答型光触媒合成に必要な

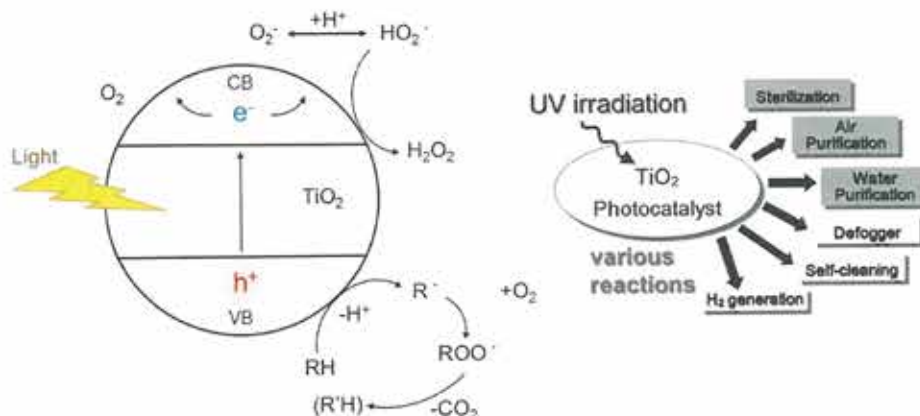


Figure 5-1. Illustration of TiO_2 band gap process and applications of TiO_2 photo catalysis.

な手法として、①窒素または金属ドーピング、②酸素欠陥、③金属微粒子の担持などが知られている。窒素ドーピングは、酸化チタンの酸素を窒素に置換した状態にすることで、バンドギャップ低下をもたらし、可視光応答が可能になる⁷⁻¹¹。しかしながら、バンドギャップを下げただけでは、電子とホール間の解離-再結合が起りやすくなるため、量子収率の低下が懸念される。酸素欠陥もドーピング手法と同様、バンドギャップを低下させる目的で酸化チタンから酸素を奪う手法である¹²⁻¹⁴。更なる酸化チタンの機能向上を求めたサブナノあるいはクラスターレベルの酸化チタンに関する研究は少なく、酸化チタンの構造制御には、挑戦すべき課題が多い¹⁵⁻¹⁶。酸化チタンクラスターを安定的に合成する手法やその解析手段が確立することが可能であれば、新たな材料開拓に繋がると期待できる。

一方、希土類元素は、スカンジウム、イットリウム、及びランタンからルテチウムまでのランタノイドを加えた計 17 元素の総称であり、光ファイバー、レーザー、蛍光灯などオプトエレクトロニクス分野において、目覚ましい発展を遂げている (Figure 5-3)¹⁷。希土類元素を蛍光体として利用する際、ランタノイドイオンを用いるのが一般的である。その理由は、ランタノイドイオンは高い発光量子率、狭いバンド幅、シャープな発光スペクトル特性を有しているためである。しかしながら、ランタノイドイオンの 4f-4f 軌道の遷移は、ラポルテ禁制遷移により、その吸光係数は小さ

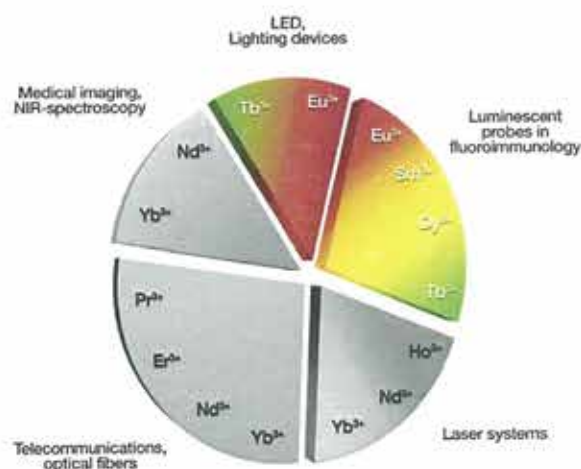


Figure 5-2. Type of emission and related applications of lanthanides.

い¹⁸。そのため、 Y_2O_3 や Gd_2O_2 などのマトリックスとの複合化や有機配位子 (アンテナ) の導入が極めて重要である。ランタノイドイオンをベースにした材料は、主に溶液システムが好適である。しかしながら、その用途は限られている。一方、希土類酸化物は、酸化及び熱安定性が優れているため、固体材料への展開に最適である。

無機材料の構造制御は、機能性向上及び発現に繋がるため、ナノからマイクロスケールに対応した無機酸化物合成手法が確立されている。例えば、水熱合成法¹⁹⁻²⁰、ゾルーゲル法²¹、テンプレート法²²などが挙げられる。Zhouらは塩酸中、テトラブチルチタネートに水熱合成を施すことにより、2 μm 前後のルチル型酸化チタンを直接合成した。さらに酸性溶液の濃度を調整すると、ナノフラワー、ナノツリー、ナノベルトなど多彩なモルフォロジーを織りなす酸化チタンを作製することができる (Figure 5-3)²³。従って、水熱合成法は過激な条件下ではあるものの、合成操作が非常に簡便で、ユニークなモルフォロジーを有する無機材料合成に有効な手段である。Zhangらは、ポリスチレンマイクロスフィアをテンプレートに酸化チタン/酸化ジルコニウムを同時析出させ、テンプレートを除去することによりマイクロスフィア状酸化チタン/酸化ジルコニウムを作製した。またメチルオレンジなどの有機染料に対する高活性化光分解触媒能を示した²⁴。テンプレート法は、多段階のプロセスを要するが、良再現性と構造制御性に長けている。

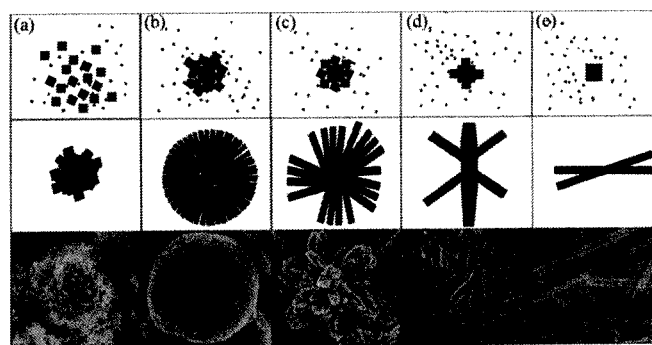


Figure 5-3. Schematic illustration of the possible formation process for rutile TiO_2 structures with different morphologies: (a) 1M, (b) 2M, (c) 5M, (d) 7M and (e) 10 M. Black cubes are TiO_2 crystal nuclei; Black dots are Ti^{4+} ions.

当研究室では、LPEI と酒石酸によるキラル錯体結晶をテンプレートにしたキラル酸化チタン/シリカの合成手法を確立した。その興味深い特徴として、500 °C 及び 800 °C で焼成すると、シリカと酸化チタンの共存により、酸化チタンの結晶成長は抑制され、いずれもアナターゼ相に留まった²⁵。さらに、メチレンブルーの光分解反応検討から、800 °C で焼成したキラル酸化チタンシリカが、最も高い光触媒活性を示した²⁶。またキラルシリカ反応場での希土類酸化物の合成にも成功しており、ユニークな光学特性を示すことを明らかにした。LPEI と遷移金属群との複合研究において、十分な成果が得られているものの、マイクロスフィア状局所反応場である μ -PSt-g-PEI をテンプレートに遷移金属群の複合化及びその機能に関する知見はなく、 μ -PSt-g-PEI による酸化物合成は、ポリエチレンイミン化学のポテンシャルを理解するための重要な研究課題である。

第 5 章は、2 部で構成された。前半は、マイクロスフィア状に固定された無機酸化物設計を可能にするポリエチレンイミンマイクロゲル (μ -PSt-g-PEI) をテンプレートに、水溶性チタンソースである乳酸チタンを加え、酸化チタン複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂) を合成した。さらにシリカソースである TMOS を用い、酸化チタンとシリカの同時析出も行った。光触媒として利用するため、酸化チタン複合体及び酸化チタンシリカ複合体を様々な温度で焼成し、テンプレートを除去した。応用として、メチレンブルーを基質に紫外光 (280 ~ 380 nm) 及び可視光照射 (400 ~ 700 nm) による光分解反応を行い、光触媒機能を評価した (Figure 5-4)。

後半は、蛍光発光固体材料をターゲットに μ -PSt-g-PEI@SiO₂ をテンプレートに酢酸ユーロピウム及び酢酸テルビウムを導入し、焼成することで、マイクロボール状シリカ/希土類酸化物を合成した。その構造及び光学特性について調べた (Figure 5-5)。さらに蛍光発光強化やカラーチューニング検討を行った。

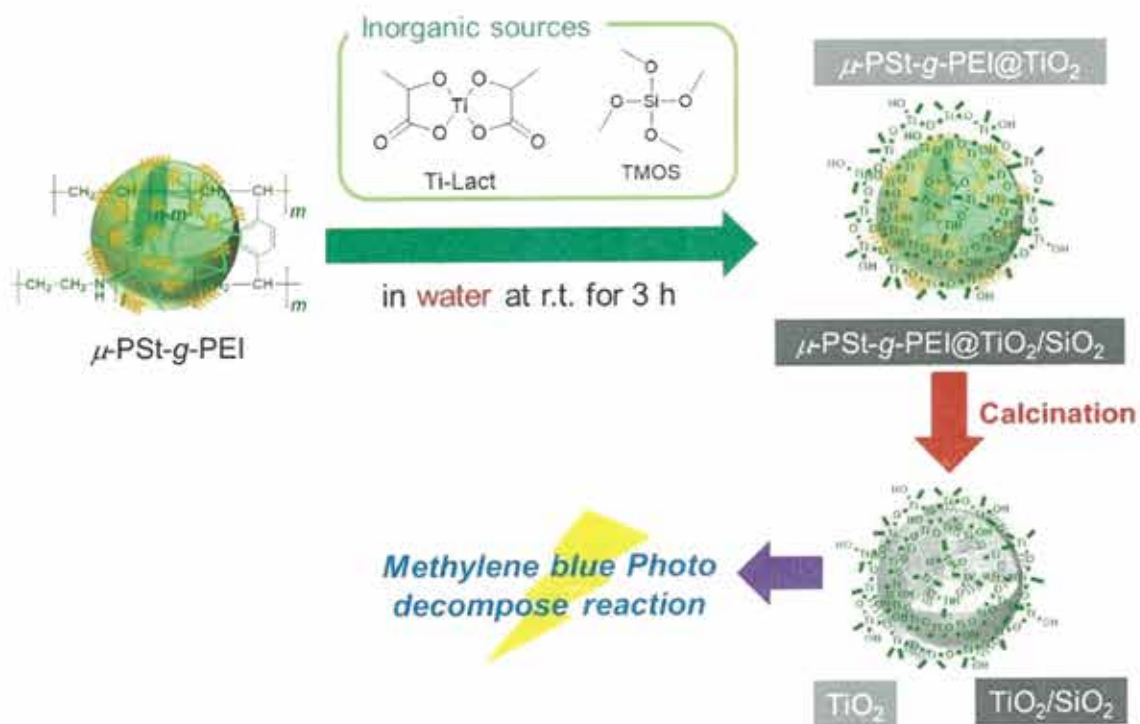


Figure 5-4. Synthetic representation of process from hybridization to TiO_2 and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ calcination.

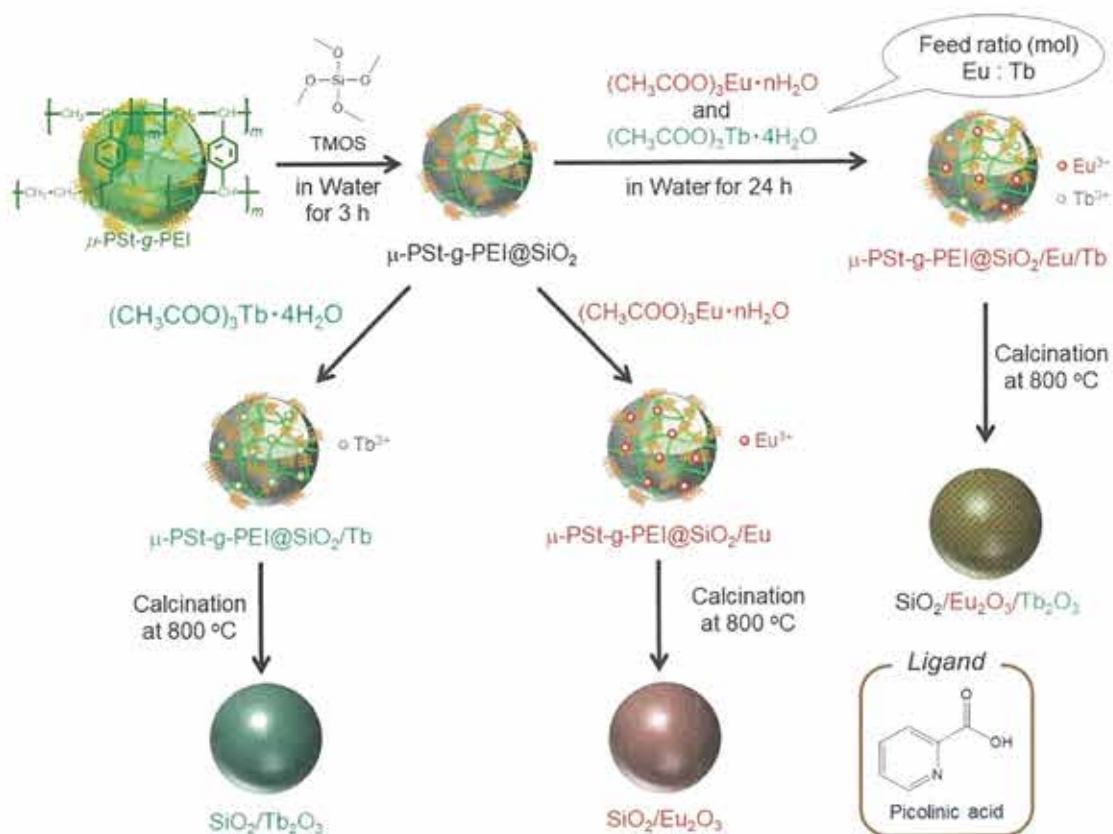


Figure 5-5. Preparation procedure of SiO_2 and Eu_2O_3 (and/or Tb_2O_3) hybridization of $\mu\text{-PSt-g-PEI}$ and the calcination study.

5-2. 実験

5-2-1. 試薬及び溶媒

乳酸チタン (Ti-Lact, >90%) は松本ファインケミカル株式会社、P25 は日本エアロジル製から無償提供していただいたものを使用した。テトラメトキシシラン (TMOS, >98%), メチレンブルー (MB, >90%), アミノプロピルトリメトキシシラン (APS, >99%)、(R,R)-2,6-Bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridine ((R,R)-Pybox >99%), (S,S)-2,6-Bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridine ((R,R)-Pybox >99%)は東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。酢酸ユーロピウム(III)n水和物 (>99%), 酢酸テルビウム(IV)四水和物 (>99%), ピコリン酸 (PA, >99%),は和光株式会社から購入したものを使用した。アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノールは関東化学株式会社から購入したものを使用した。

5-2-2. 測定機器

- ・熱天秤-示差熱分析 (TG / DTA) : セイコーインスツルメンツ (株) Seiko Instruments
EXSTAR 6000 / TG / DTA 6200

(測定条件 : 窒素気流下、昇温速度 10 °C / min、開放型プラチナパン)

- ・電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) : (株) 日立ハイテクノロジーズ HITACHI 8010
- ・エネルギー分散型エックス線分析 (EDX) 堀場製作所 (株), EX-270
- ・X線電子分光装置 (XPS) 日本電子データム (株) JPM-9010MC

結合エネルギーは、C 1S のトップピークを 240 eV として校正した。

- ・紫外可視分光高度計 (UV-vis) 島津製作所 UV2500PC, UV2600

液中のメチレンブルー濃度は、波長 665 nm における吸光度から算出した。

- ・100 W キセノン光源 朝日分光 (株) LAX-C100

UVB ミラーモジュール (透過波長域: 240 nm ~ 300 nm)

VIS ミラーモジュール (透過波長域: 400 nm ~ 700 nm)

- ・粉末 X 線回折装置 : リガク (株) 製 RINT-UltimaIII

入射 X 線 ; Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 多層膜平行ビーム法、走査範囲: $2\theta = 5 \sim 40^\circ$

酸化チタンのアナターゼ (101) とルチル (110) にあたる回折角 ($2\theta = 25.1^\circ, 27.4^\circ$) の半値幅 ($\beta_{1/2}$) から、結晶子サイズ (D) は以下に示す Scherrer の式により決定した

$$D = K \times \lambda / (\beta_{1/2} \times \cos\theta)$$

ここで λ は、CuK α 線における波長 (= 1.5418 \AA)、 K は Scherrer 定数 (= 0.9) である。

- ・マグネトロンスパッタ装置 : 日本電子 (株) 製 JEOL JEC-3000FC

(Target metal: Pt, Current: 40 mA, Irradiation time: 40 sec)

- ・焼成炉 : (株) いすゞ製作所製 VTDW-2R

- ・比表面積・細孔分布測定装置 : 島津製作所 (株) SHIMADZU Tristar300

- ・蛍光分光計 (PL) : 日本分光 (株) 製 FP-8300 (励起バンド: 10 nm, 発光バンド: 10 nm)

5-2-3. 実験操作

5-2-3-1. μ -PSt-g-PEI をテンプレートした Ti-Lact と TMOS の複合化による酸化チタン複合体と酸化チタン/シリカ複合体(μ -PSt-g-PEI@TiO₂) (μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) の合成及び焼成検討

スクリー管に μ -PSt-g-PEI (0.05 g, 0.5 mmol) と水 10 mL を加えた後に、超音波を 30 秒間照射し、 μ -PSt-g-PEI の分散水溶液を調整した。別のスクリー管に Ti-Lact (1 mL), 1M アンモニア水 (1 mL), 水 (9 mL) を加え、完全に溶解するまで攪拌し、 μ -PSt-g-PEI 分散水溶液に加え、3 時間、室温にて攪拌した。反応終了後、水及びアセトン洗浄-遠心分離を 2 回ずつ行い、室温で一晩乾燥させ、白色粉末 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂) を得た。 μ -PSt-g-PEI@TiO₂ をるつぼに入れて、500, 600, 700, 800 °C (昇温時間 : 1h, 保持時間 : 1h) でそれぞれ焼成し、白色粉末固体を得た (μ -TiO₂)。

酸化チタン/シリカ複合化は、スクリー管に Ti-Lact (1 mL), TMOS (1 mL), 1M アンモニア水 (1 mL), 水 (9 mL) を調整し、その水溶液を μ -PSt-g-PEI (0.05 g, 0.5 mmol) の分散水溶液に加え、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、水及びアセトン洗浄-遠心分離を 2 回ずつ行い、室温で一晩乾燥させ、白色粉末 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) を得た。焼成温度検討として、500, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 700, 800 °C (昇温時間: 1 h, 保持時間: 1 h) のそれぞれの温度で焼成し、白色粉末を得た (μ -SiO₂/TiO₂)。

5-2-3-3. 焼成した酸化チタン/シリカ(μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) を触媒としたメチレンブルー (MB) の光分解反応

500 ~ 800 °C の温度で焼成した酸化チタン (μ -TiO₂) 及び酸化チタン/シリカ (μ -TiO₂/SiO₂) 25 mg をそれぞれ 2.5×10^{-3} M メチレンブルー水溶液 (15 mL) に加え、暗幕内にて、10 分間攪拌した。その後、UV (200 ~300 nm) 及び可視光 (400 ~790 nm) を 10 分間照射し、遠心分離で上澄み液を回収し、それを UV スペクトルにて測定した。その後、回収した上澄み液と沈殿物を戻し、再度光照射した。これらの操作は光照射 60 分経過するまで繰り返し行われた。

リサイクリング検討は、MB の光分解反応終了後、遠心分離にて固相分離した沈殿物をアセトンで洗浄・遠心分離し、室温下で乾燥した。その後、青色染色した触媒の脱色が完了するまで蛍光灯を照射し、上述した光触媒反応に再度使用し、その操作を 2 回繰り返した。

5-2-3-4. μ -PSt-g-PEI@SiO₂ をテンプレートにしたシリカ/希土類酸化物 (μ -SiO₂/Eu₂O₃) (μ -SiO₂/Tb₂O₃) の作製

前述した操作に基づき、水中でシリカ複合化した μ -PSt-g-PEI@SiO₂ を水 10 mL 中に分散させた。別のスクリー管に酢酸ユーロピウム (0.052 g, 0.16 mmol) と水 (10 mL) を加え、溶解させた。その酢酸ユーロピウムイオン水溶液を μ -PSt-g-PEI@SiO₂ の分散水溶液に添加し、24 時間、室温で攪拌した。反応終了後、遠心分離 (4000 rpm, 5 min) で固相分離し、水及びアセトンで遠心-洗浄した。さらに室温、大気下で乾燥し、シリカ/酸化ユーロピウム複合体 (μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Eu₂O₃) を得た。最後に μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Eu₂O₃ を 700 °C, 800 °C, 900 °C (昇温時時間: 1 時間、保持時間: 1 時間) でそれぞれ焼成し、テンプレートを除去した (μ -SiO₂/Eu₂O₃)。

μ -SiO₂/Eu₂O₃ の作製方法は、上述した操作と同様、酢酸テルビウム (0.065 mg, 0.16 mmol) に変えて行った。

$\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$ の作製方法は、上述した操作と同様に、Table5-1 の仕込み比に基づき、酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムを混合した水溶液に変えて行った。

Table 5-1. Feed ratio of $\text{Eu}(\text{oAc})_3$ with $\text{Tb}(\text{oAc})_3$ for fabricating $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$

Run	Eu ^{a)}		Tb ^{b)}	
	mmol	mg	mmol	mg
1	-	-	0.160	65.2
2	0.001	0.33	0.159	64.8
3	0.008	2.63	0.152	62.0
4	0.016	5.26	0.144	58.7
5	0.032	10.5	0.128	52.2
6	0.048	15.8	0.112	45.7
7	0.064	21.0	0.096	39.1
8	0.080	26.3	0.080	32.6
9	0.096	31.5	0.064	26.1
10	0.112	36.8	0.048	19.5
11	0.128	42.1	0.032	13.0
12	0.144	47.3	0.016	6.5
13	0.160	52.6	-	-

a) $\text{Eu} : (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Eu}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb} : (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Tb}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5-2-3-5. ピコリン酸導入

スクリー管にアセトン (2 mL) とピコリン酸 (1 mg) を加え、溶解するまで攪拌した。その後、 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 及び $\mu\text{-SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ (50 mg) をそれぞれ加え、室温で2時間攪拌した。攪拌後、遠心分離で回収し、室温下で一晩乾燥した。

5-3. 結果と考察

5-3-1. μ -PSt-g-PEI をテンプレートとした乳酸チタンによる酸化チタン複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂) の合成とその焼成検討

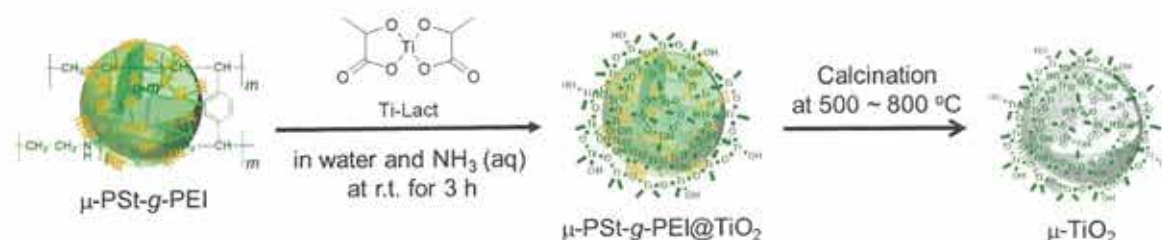


Figure 5-6. Synthetic routes μ -PSt-g-PEI to μ -TiO₂.

μ -PSt-g-PEI 50 mg と乳酸チタン 1 mL をアンモニア水中、室温で 3 時間反応させることにより酸化チタン複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂) を得た (Figure 5-6)。TGA から、酸化チタンの析出量は、39 wt%であった (Figure S5-1)。SEM-EDX より、凸凹した荒い表面を有していたが、 μ -PSt-g-PEI と同様、マイクロスフィア構造を保持した。さらに、マイクロスフィアの表面における元素存在比を調べたところ、酸素は 58.5%、チタンは 41.4%であり、上述した TGA の結果とほぼ同一であった (Figure 5-7)。それらの結果から、 μ -PSt-g-PEI@TiO₂ は、マイクロスフィア構造を保持したことから、シリカだけでなく、酸化チタン複合化においても有効であることが示唆された。

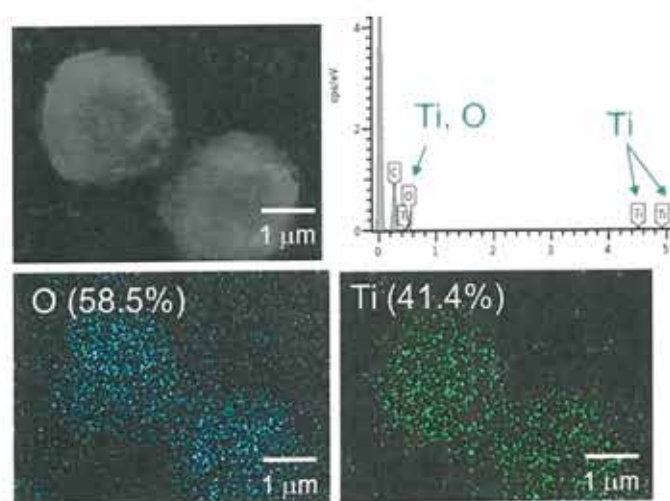


Figure 5-7. SEM-EDX mapping images and spectrum of μ -PSt-g-PEI@TiO₂

次に、 μ -PSt-g-PEI@TiO₂ のテンプレート除去と同時に酸化チタンの結晶成長を起こすため、 μ -PSt-g-PEI@TiO₂ を 500、600、700、800 °C のそれぞれの温度で焼成した。それらの結晶性を XRD で調べたところ、500 °C 及び 600 °C はアナターゼ相、700 °C では、アナターゼとルチルの混晶、800 °C では、ルチル相を示した (Figure 5-8)。また各々の回折パターンの中のトップピークにおける半値幅から Scherrer の式により、結晶子サイズを算出した。その結果、焼成温度増加に対応し、アナターゼからルチル相に相転移に伴う結晶子サイズの増加が観測された (Table S5-1)。これは、酸化チタン独特の結晶成長を意味した。SEM から、いずれの焼成温度で作製した μ -TiO₂ は、全てマイクロスフィアを維持したが、焼成温度の増加に伴い、粒子直径は若干増加した (Figure S5-2)。この粒子サイズ増加は、 μ -TiO₂ の結晶成長に伴う結晶子サイズの変化に起因していると考えられる。 μ -TiO₂ の UV 拡散反射スペクトルを Figure 5-9 に示した。いずれの焼成温度においても、200~400 nm の紫外領域に吸収が見られた。特に 500~600 °C で焼成した μ -TiO₂ は、410~600 nm の可視領域の吸収も観測された。この理由は不明であるが、焼成温度の変化が μ -TiO₂ の化学構造に何らかの影響をもたらし、光吸収特性にも反映されたと推測した。

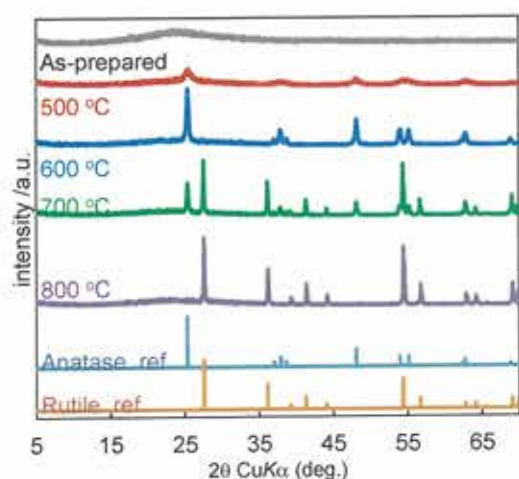


Figure 5-8. XRD patterns of before and after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂ by different calcination temperature.

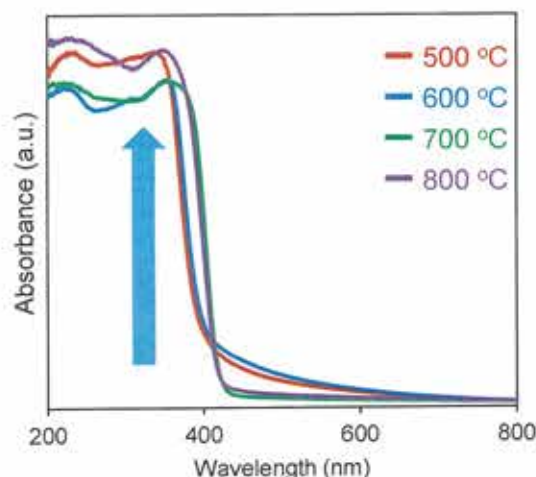


Figure 5-9. UV-vis diffuse reflection spectra before and after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂ by different calcination temperature.

5-3-2. μ -PSt-g-PEI をテンプレートした Ti-Lact と TMOS の同時析出による酸化チタン/シリカ複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) の作製とその焼成検討

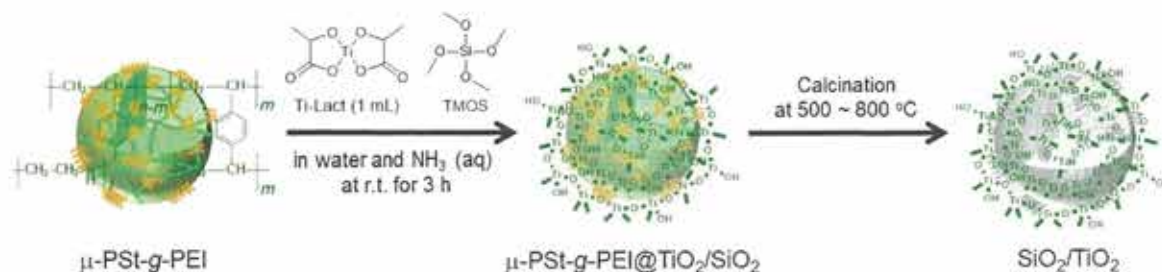


Figure 5-10. Synthetic routes μ -PSt-g-PEI to μ -SiO₂/TiO₂.

μ -PSt-g-PEI のテンプレート機能として、酸化チタンとシリカの同時析出が可能かどうか試みた。 μ -PSt-g-PEI (50 mg), TMOS (1 mL) 及び乳酸チタン (1 mL) をアンモニア水中、3 時間、室温下で反応させることにより酸化チタン/シリカ複合体 (μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂) を得た (Figure 5-10)。SEM-EDX より、ケイ素は 16.9%, チタンは 19.8%とマイクロスフィア上に均一に存在した (Figure 5-11)。前述したように、 μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ を 500、600、700、800 °C のそれぞれの温度で焼成することで、テンプレートを除去し、 μ -TiO₂/SiO₂ を得た。それらのモルフォロジーを SEM で観察したところ、いずれの焼成温度も 2.5 μ m 前後のマイクロスフィアを示した (Figure S5-3)。これは、シリカの存在が μ -TiO₂/SiO₂ の熱安定性向上に大きく寄与したためと考えられる。 μ -TiO₂/SiO₂ の XRD パターンは、興味深いことに、焼成温度に依存せず全てハローピークを示した (Figure 5-12, FigureS5-4)。これは、マイクロボール状シリカ環境下

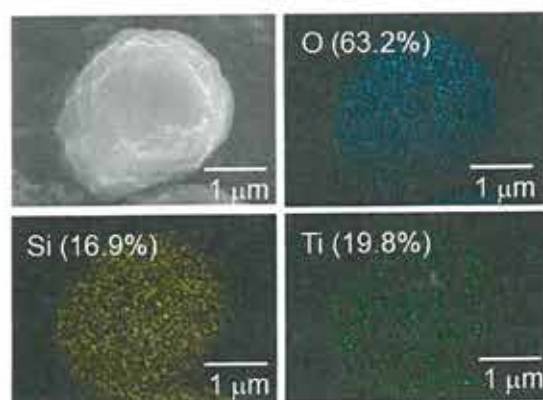


Figure 5-11. SEM-EDX mapping images as-prepared μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂

において、酸化チタンの結晶成長は抑制され、XRD では検出不可能なクラスターレベルの酸化チタンの存在を示唆した。UV 拡散反射スペクトルから、600～800 °C で焼成した μ -TiO₂/SiO₂ は、200～400 nm に吸収が観測された (Figure 5-13)。一方、500 °C 焼成の場合、200～400 nm 及び 400～700 nm の可視光領域における幅広い波長範囲の光吸収を示した (Figure 5-13)。この吸収特性は、上述した XRD を支持するように、酸化チタンのナノクラスター形成に起因すると考えられた。550～590 °C は、400～700 nm の可視光領域での吸収が観測され、焼成温度の増加に伴い、その吸収範囲は縮小傾向を示した (Figure S5-5)。 μ -TiO₂/SiO₂ の内部構造を調べるために、窒素吸着脱着測定を行ったところ、焼成温度の増加に伴い、窒素吸着量は増加傾向を示し、全てメソポアに起因するIV型のヒステリシスループを示した。(Figure S5-6)。細孔径分布では、3.8 nm と 4.2 nm の2種類のメソ細孔が存在し、さらに焼成温度増加に伴い、細孔の収縮が現れた (Figure S5-7)。BET 表面積は、500 °C 焼成が最も高かった (Table S5-2)。このことから、高温焼成した μ -TiO₂/SiO₂ は、酸化チタンやシリカネットワークの形成に伴い、-OH 基間の縮合がマイクロボール内外で頻繁に起こり、内部空間が充填あるいは潰れたと考えられる。

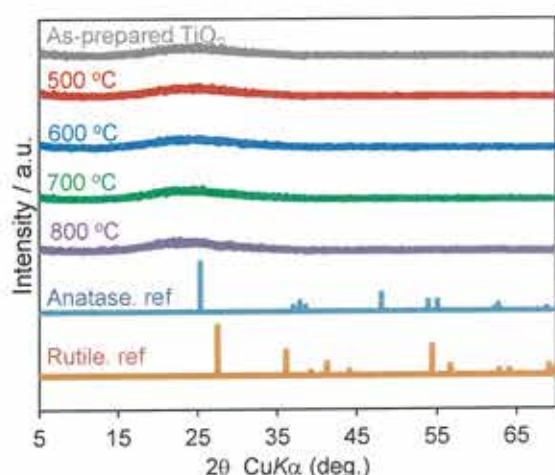


Figure 5-12. XRD patterns of before and after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature.

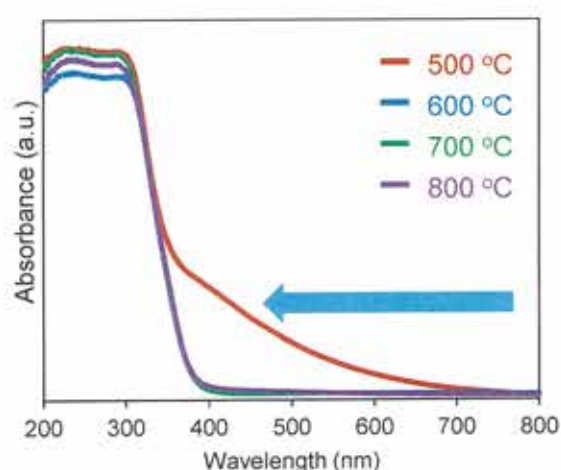


Figure 5-13. UV-vis diffuse reflection spectra before and after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂ by different calcination temperature.

5-3-3. メチレンブルーの光分解を利用したマイクロボール状酸化チタン系酸化物の光触媒評価

5-3-3-1. 焼成温度の異なるマイクロボール状酸化チタン ($\mu\text{-TiO}_2$) の光触媒評価

5-3-2. で作製した焼成温度の異なる 4 種類の $\mu\text{-TiO}_2$ を光触媒にメチレンブルーの光分解反応を 200~300 nm の紫外光照射下で行った。また市販の酸化チタンである P25 も併せて比較した。Figure S5-8 に濃度-経時変化挙動を示した。その結果、メチレンブルーの濃度減少は、 $\mu\text{-TiO}_2$ よりも P25 が上回った。つまり、P25 は $\mu\text{-TiO}_2$ よりも高い光触媒活性を示した。

5-3-3-2. 焼成温度の異なるマイクロボール状シリカ/酸化チタン ($\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$) の光触媒評価

前項に示したように、 $\mu\text{-TiO}_2$ は、光触媒として不利であった。そこで、結晶構造を特定できなかった $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ に着目し、焼成温度と光触媒活性効果の関係性について調べた。反応基質は、メチレンブルーを用い、紫外光 (200~390 nm) 及び可視光 (400~700 nm) の 2 種類の光照射条件にて検証した。紫外光照射下の時間-濃度変化を Figure 5-14 に示した。紫外光照射 10 分経過時において、500, 600, 700, 800 °C で焼成した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ の MB の濃度減少は、P25 よりも低かった (Figure S5-9)。一方、550 °C ~ 590 °C 焼成では、その他の焼成温度よりも上回る濃度減少を示唆した。さらに、紫外光 20 分照射すると、580 °C で焼成した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ だけが、P25 を遥かに上回る約 95%前後の濃度減少を示した。(Figure 5-15)。可視光照射検討では、興味深いことに、580 °C で焼成した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ が、僅か 10 分の光照射で、約 86%分解し、P25 やその他の焼成温度よりも圧倒的な濃度減少を示した。また光照射終了後の MB は、透明に呈した (Figure 5-16)。以上の結果を踏まえて、580 °C の焼成温度で実施した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ が最も高活性な光触媒であると判明した。この理由は明確ではないが、おそらく、580 °C の焼成は、 $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ のバンドギャップ低下や電荷分離向上をもたら

す N₂ ドーピング効果や酸素欠陥を形成しやすい焼成環境であると考えられる。

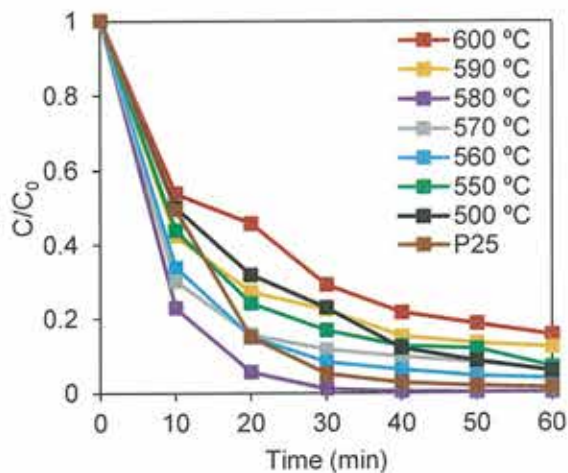


Figure 5-14. Photocatalytic degradation of MB over calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ from different calcination temperature between 500 °C and 600 °C under UV irradiation (200-300 nm).

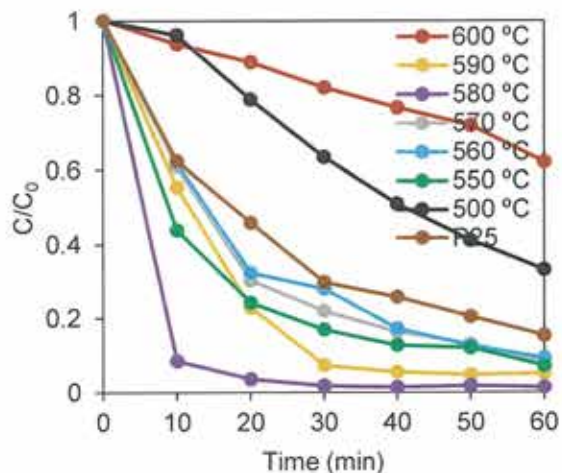


Figure 5-15. Photocatalytic degradation of MB over calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ from different calcination temperature between 500 °C and 600 °C under visible-light irradiation (400-700 nm).



Figure 5-16. Images of supernatant after photodegradation of MB using calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ different calcination temperature for 60 min under visible-light irradiation.

5-3-3-4. リサイクル検討

不均一系固体触媒の利点は、リサイクル性に優れているところである。つまり、リサイクルできなければ、不均一系固体触媒としての利用価値は半減してしまう。5-3-3-2.の検証で、最も高い光触媒活性を示した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (Calc. at 580 °C) のリサイクル検討を試みた。 $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ は、遠心分離による回収が非常に容易であるが、MBの光分解反応を実施すると、青色に染色されてしまうため、触媒活性の低下に繋がる。この吸着したMBを除去するために、蛍光灯下3日間照射すると、ほぼMBの脱色は完了した (Figure 5-17)。この脱色した $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ を再度、MBの光分解反応に使用すると、紫外光 (240 ~ 300 nm) 及び可視光 (400 ~ 700 nm) 照射下にて、いずれも僅か10分で80%以上分解したことから、活性の低下は見られなかった (Figure 5-18, S5-10)。以上の検討から、 $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ に吸着したMBを完全除去出来れば、何度でも使用できることを示唆した。

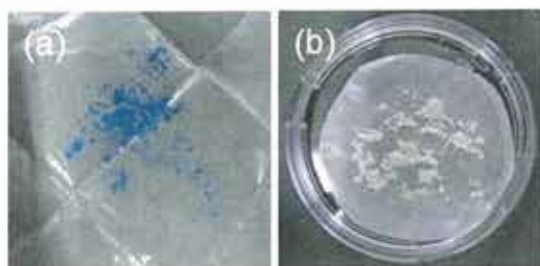


Figure 5-17. Photographs (a) before and (b) after luminescent lamp irradiation after photo degradation of MB using calcined $\mu\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ at 580 °C.

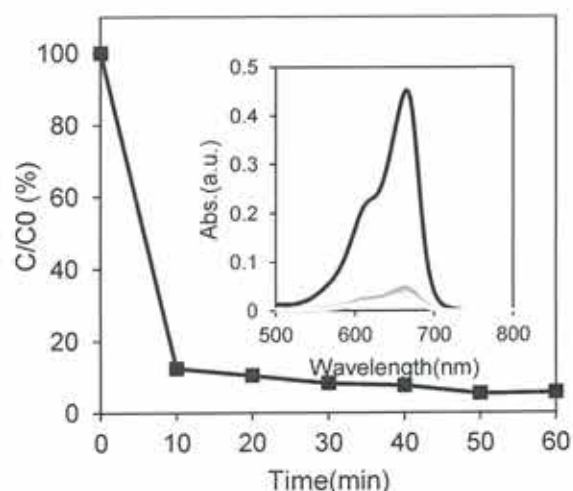


Figure 5-18. Photocatalytic degradation and UV-vis spectrum of MB over calcined $\mu\text{-PSt-g-PEI@TiO}_2/\text{SiO}_2$ at 580 °C, under visible light irradiation (400-700 nm).

5-3-4. μ -PSt-g-PEI@SiO₂ と酢酸ユーロピウム (酢酸テルビウム) によるマイクロボール状シリカ/希土類複合体 (μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃)) の作製と焼成温度検討

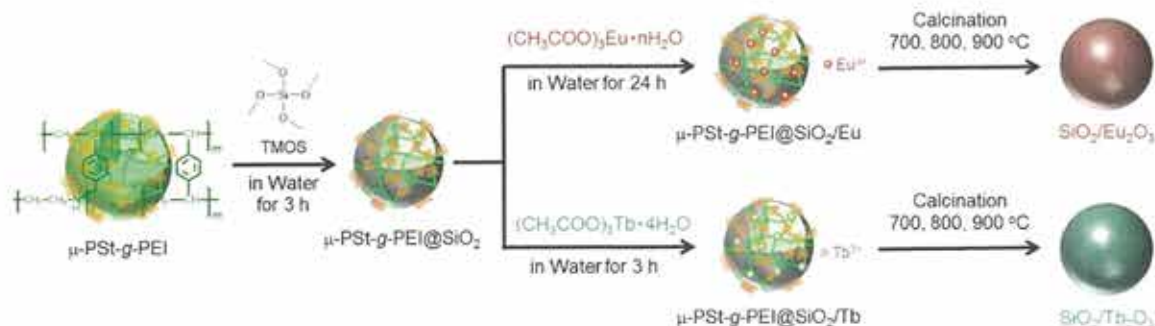


Figure 5-19. Synthetic routes μ -PSt-g-PEI to μ -SiO₂Eu₂O₃ (Tb₂O₃).

固体蛍光発光前駆体を作製するため、水中に分散した μ -PSt-g-PEI@SiO₂に酢酸ユーロピウム (0.16 mmol) または酢酸テルビウム (0.16 mmol) 水溶液を加え、希土類イオンを導入した (Figure 5-19)。その希土類の存在量とモルフォロジーを観測するため、SEM-EDX 測定し、Figure S5-11, S5-12 に示した。その結果、10%前後の希土類金属がマイクロスフィア上に均一に存在することが分かった。

μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃)を 700 ~ 900 °C でそれぞれ焼成し、テンプレートを除去することにより、シリカ/希土類酸化物 (μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃)) を作製した (Figure 5-19)。 μ -SiO₂/Eu₂O₃ の XRD の結果を Figure 5-20 に示した。興味深いことに、いずれの焼成温度でも結晶性の無いハローピークであった。これは、マイクロボール状シリカの局所空間が酸化ユーロピウムの結晶成長を抑制し、XRD では特定できないナノあるいはクラスターレベルの酸化物が形成したと考えられる。また酸化テルビウムも同様のハローピークを示した (Figure S5-13)。SEM-EDX より、 μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃) は、双方ともに約 11%程度の希土類元素がマイクロスフィア上に均一に分布し、焼成前と同一であった (Figure S5-15, S5-16)。 μ -SiO₂/Eu₂O₃ の蛍光-励起スペクトルについて Figure S5-14 に示した。645.5 nm に Eu₂O₃ の蛍光発光に由来するピークが観測され、焼成温度による差異は見られなかった。結果的に 800 °C 焼成が最大蛍光強度を示し、赤色に発光した。また、 μ -SiO₂/Tb₂O₃ においても 800 °C 焼成が、最も高い

蛍光強度を示し、鮮やかな緑色発光を示した (Figure 5-21)。このことから、 μ - $\text{SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ 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た。その関係性を追求するため、XPS より、 μ - $\text{SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ の化学結合エネルギーの変化を調べた (Figure 5-19)。興味深いことに、全てのナローズキャンから、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した μ - $\text{SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ が、顕著に高エネルギー側へシフトした (Figure 5-22)。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ユーロピウム原子やテルビウム原子が置換してなるシリカ/希土類酸化物ネットワーク (-Si-O-Eu, -Si-O-Tb-) の形成に起因すると考えられる。特に $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成は、優れた蛍光発光性を示す μ - $\text{SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ (Tb_2O_3) の作製に有利な環境であると解釈した。以上の結果を踏まえて、 μ - $\text{SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 及び μ - $\text{SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ は、両方とも結晶性を有していないにもかかわらず、強力な蛍光発光を示した。このユニークな光学特性は、 μ -PSt-g-PEI@ SiO_2 をテンプレートにしなければ成しえないため、孤立したマイクロボールという局所空間とシリカの存在が、希土類酸化物の構造を変化させ、蛍光発光強度を向上させるのに大きく貢献することを強く示唆する。

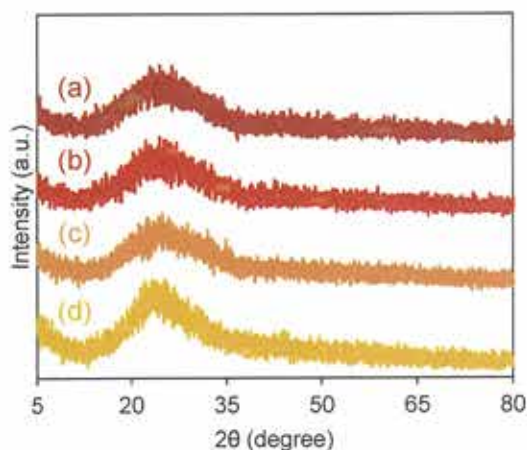


Figure 5-20. XRD patterns of $\text{SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ prepared by different calcination temperature at (a) 900 °C, (b) 800 °C, (c) 700 °C and (d) as-prepared.

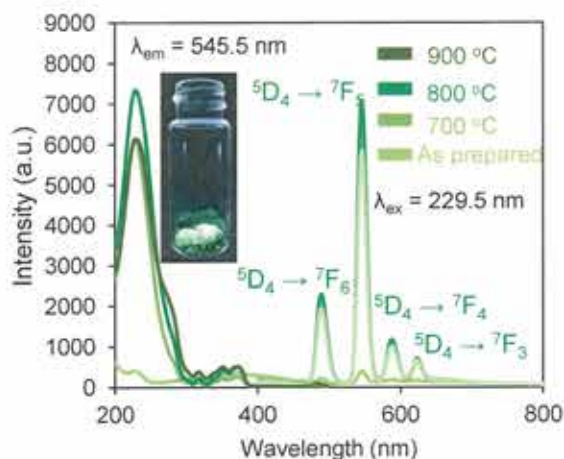


Figure 5-21. Excitation and emission spectra of $\text{SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ prepared by different calcination temperature and the as-prepared (Inset images is $\mu\text{-SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ at 800 °C)

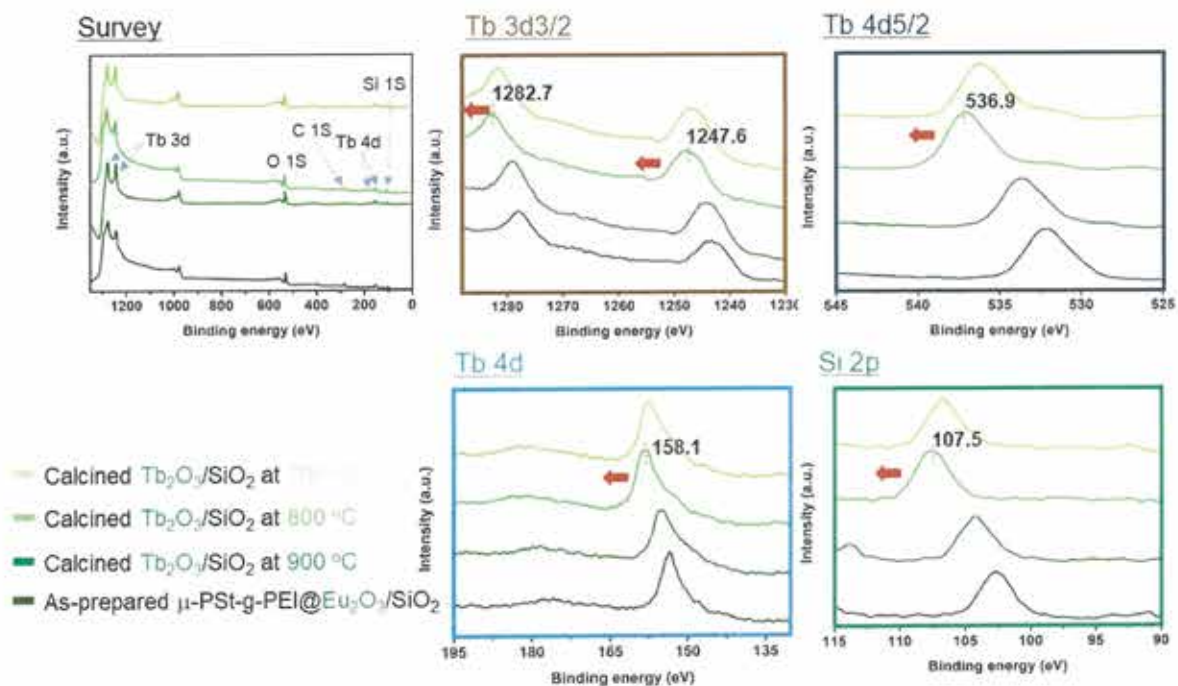


Figure 5-22. XPS survey spectra and depth profile of $\mu\text{-SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ prepared from different calcination temperature.

5-3-5. シリカ/希土類酸化物 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$ の作製における酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムの混合比検討

赤や緑以外を対象にした発光色のチューニングは、蛍光発光体としての機能拡充に重要である。そこで、シリカ/希土類錯体作製時に酸化ユーロピウムと酸化テルビウムを様々な仕込み比で混合し、 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$ を合成した。その励起-蛍光スペクトルを Figure 5-23, 希土類ソースの仕込み比と蛍光強度の関係について Figure 5-24, Table 5-2 に示した。全ての仕込み条件から、545 nm に酸化テルビウム、645.5 nm に酸化ユーロピウムに由来する蛍光スペクトルが観測されたため、酸化テルビウムと酸化ユーロピウムの存在を示唆した。Run 4~12 の仕込み条件は、酸化ユーロピウムに強く依存した赤色の発光を示したが、酢酸ユーロピウムの仕込み量の増加に伴い、双方の希土類酸化物に由来する蛍光ピーク強度は減少傾向を示した。一方、酢酸ユーロピウムの仕込み量を減らした Run 3 の条件で実施すると、オレンジ色の発光が強く現れ、 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 単体の蛍光ピーク強度よりも約 10 倍増幅した。これは、シリカと希土類酸化物の複雑なネットワーク空間 (-Si-O-Eu-, -Si-O-Tb-, -Eu-O-Tb-) を介して、酸化テルビウムから酸化ユーロピウムへ活性化エネルギーをパスする配位子効果のような役割を果たしていると考えられる。さらに酢酸ユーロピウムの仕込み量を減らした Run 2 の条件では、Tb に起因する蛍光ピーク強度が大幅に上昇し、黄色発光を示した。以上の結果から、酢酸ユーロピウムと酢酸テルビウムの仕込み量を調整することにより、黄色やオレンジ色の蛍光発光体を効率的に作製できると考えられる。

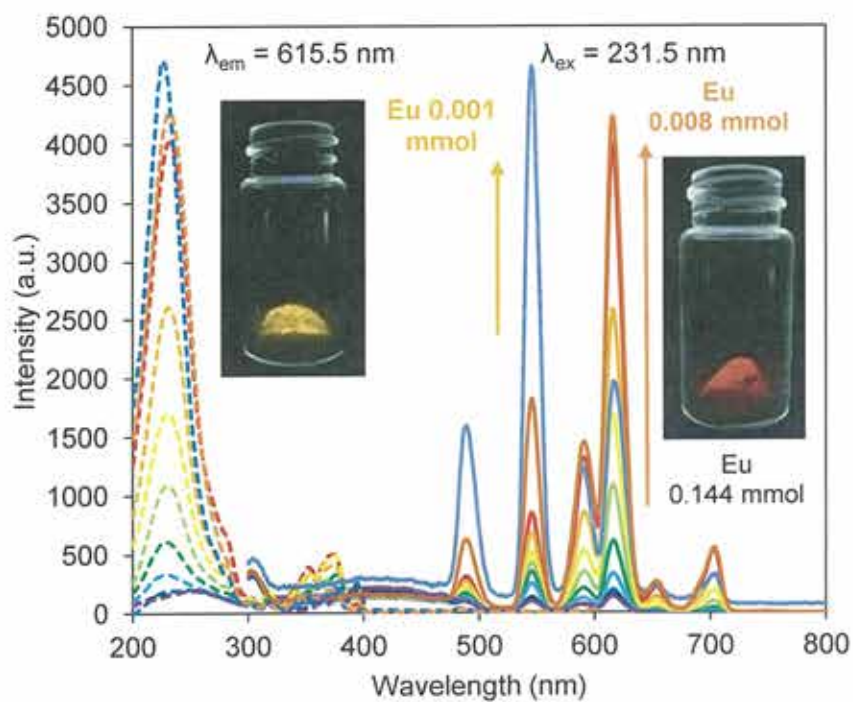


Figure 5-23. Excitation and fluorescent emission spectra of $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$ prepared by different feed molar ratio of europium acetate and terbium acetate (Inset images under UV irradiation)

Table 5-2. Relation between feed ratio of $\text{Eu}(\text{oAc})_3$ with $\text{Tb}(\text{oAc})_3$ and fluorescent intensity of $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Tb}_2\text{O}_3$

Run	Feed ratio (mmol) ^{a)}		Fluorescent intensity ^{b)}	
	Eu	Tb	Eu	Tb
1	-	0.160	-	7078.8
2	0.001	0.159	1942.6	4654.2
3	0.008	0.152	4230.3	1812.8
4	0.016	0.144	3996.4	845.1
5	0.032	0.128	2583.6	673.4
6	0.048	0.112	1684.7	515.9
7	0.064	0.096	1088.6	423.5
8	0.080	0.080	609.4	348.1
9	0.096	0.064	331.8	252.3
10	0.112	0.048	197.2	133.2
11	0.128	0.032	159.0	123.1
12	0.144	0.016	138.4	96.4
13	0.160	-	349.5	-

a) $\text{Eu} : (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Eu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb} : (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Tb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 b) Determined by Fluorescence emission spectrum of Eu : 615.5 nm and Tb 545.5 nm

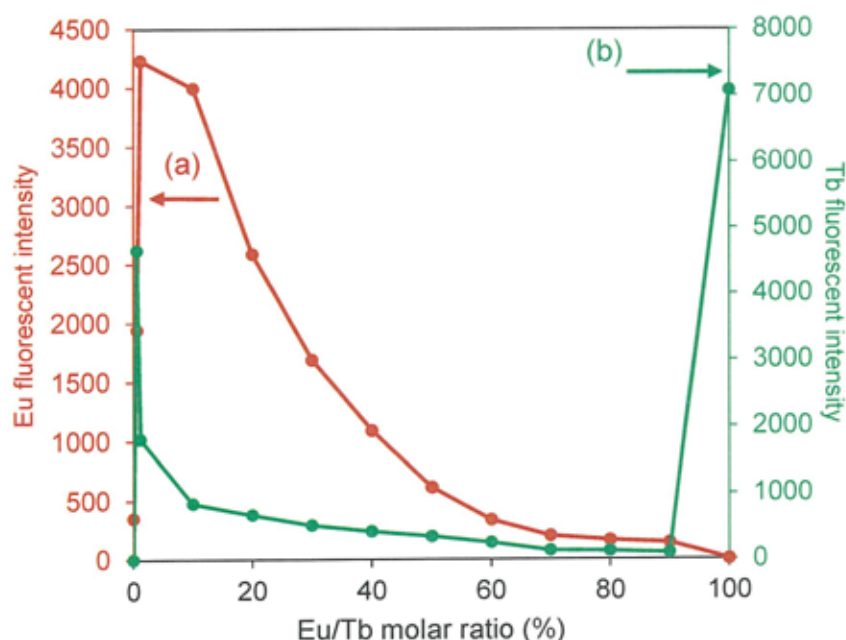


Figure 5-24. Relation between fluorescent intensity and different molar ratio of Eu/Tb. (a) Eu: 515 nm (b) Tb: 645 nm

5-3-6. ピコリン酸導入検討

$\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ は赤色の蛍光発光性を示すが、蛍光強度が弱い。そこで、発光能力を飛躍的に向上させる有機キャッピング剤の一種であるピコリン酸の導入を試みた。 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ にアセトンに溶解したピコリン酸を加え、室温下で2時間反応した。その励起-蛍光スペクトルから、ピコリン酸導入により、蛍光強度が13倍増加した (Figure 5-25)。すなわち、有機配位子の導入に成功したことを意味する。特にアミン基もしくはカルボニル基を有する配位子であれば、 $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ に導入可能であると考えられ、最適な配位子について、さらに探索する必要がある。

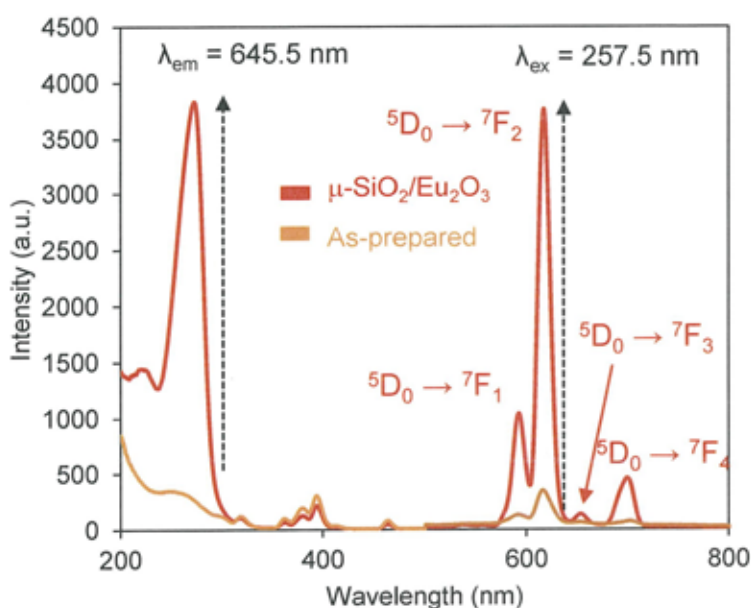


Figure 5-25. Excitation and emission spectra of $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{PA}$ prepared by different calcination temperature, and $\mu\text{-SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$

5-4. 結論

μ -PSt-g-PEI は乳酸チタンと反応することで、マイクロボール状の酸化チタン複合体を容易に得た。また乳酸チタンに TMOS を混合させた無機ソースを用いることで、酸化チタン及びシリカの同時析出も可能にした。酸化チタン複合体は、焼成するとマイクロボール状を保持することができ (μ -TiO₂)、さらに焼成温度を変えることにより、結晶構造 (アナターゼ相及びルチル相) 及び粒子サイズ (2.2 ~ 2.7 nm) を調整可能にした。一方、焼成後の酸化チタン/シリカ (μ -TiO₂/SiO₂) は、焼成温度に関係なく、マイクロボールを保持し、全て結晶性の無いハローピークを示した。これは、シリカ及びマイクロボール空間の存在が酸化チタンの結晶成長を抑制し、ナノドメインの酸化チタンの存在が考えられた。焼成温度を変えて作製した μ -TiO₂ 及び μ -TiO₂/SiO₂ の光触媒活性を評価するため、メチレンブルーを基質とした光触媒反応を可視光及び紫外光照射の 2 つの条件で検証した。その結果、 μ -TiO₂ の触媒活性は、焼成温度に関係なく、低い触媒活性が示された。一方、580 °C で焼成した μ -TiO₂/SiO₂ は、僅か 10 分の可視光照射下で約 86% 分解した。以上の検証から、 μ -TiO₂/SiO₂ は高活性な紫外-可視光応答型光触媒として機能することが分かった。

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反応させ、800 °C で焼成することにより、最も蛍光強度の高い μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃) を作製することができた。 μ -SiO₂/Eu₂O₃ (Tb₂O₃) は、結晶性が判別できないハローピークを示したにもかかわらず、赤色または緑色の発光性を示した。これは、シリカ及びマイクロボール局所空間が希土類酸化物の結晶成長を抑制し、極めて小さいナノドメインの希土類酸化を形成したためであると考えられた。酸化ユーロピウム及び酸化テルビウムの混合検討によるカラーチューニング検討では、面白いことに、一定量の酸化ユーロピウムと酸化テルビウムが共存することにより、酸化ユーロピウム由来の蛍光発光強度が格段に増幅した。さらに、酸化ユーロピウムの仕込み量を極端に下げることで黄色やオレンジ色の蛍光発光体を効率的に作製できることも明らかとなった。

5-5. 参考文献

1. Sukanya Nuasaen, Pramuan Tangboriboonrat, *Progress in Organic Coatings*, 2015, **79**, 83-89.
2. Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura, Shingo Kambe, Sadao Murasawa, Hirotarō Mori, Takao Sakata, Shozo Yanagida, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1694-1703.
3. Tsuyoshi Ochiai, Akira Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, **13**, 247-262.
4. N.S. Shabanov, A.Sh. Asvarov, A. Chiolerio, K.Sh. Rabadanov, A.B. Isaev, F.F. Orudzhev, S.Sh. Makhmudov, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **498**, 306-312.
5. Tim Luttrell, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao, Alan Kramer, Eli Sutter, Matthias Batzill, *SCIENTIFIC REPORTS*, 2014, **4**, 1-8.
6. Jinfeng Zhang, Peng Zhou, Jianjun Liu, Jianguo Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 20382-20386.
7. Jina Choi, Hyunwoong Park, Michael R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 783-792.
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *SCIENCE*, 2001, **293**, 269-271.
9. Takeshi Morinaga, Ryoji Asahi, Takeshi Ohwaki, Koyu Aoki, Yasunori Taga, *Jpn. J. Phys.*, 2001, **40**, 561-563.
10. Clemens Burda, Yongbing Lou, Xiaobo Chen, Anna C. S. Samia, John Stout, and James L. Gole, *Nano Lett.*, 2008, **3**, 1049-1051.
11. Xiangdong Wang, Kui Zhang, Xiaoling Guo, Guodong Shen, Jingyu Xiang, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 6139-6146.
12. S. I. Shah, W. Li, C.-P. Huang, O. Jung, C. Ni, *PNAS*, 2002, **99**, 6482-6486.
13. Xiaoyang Pan, Min-Quan Yang, Xianzhi Fu, Nan Zhang, Yi-Jun Xu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3601-3614.
14. Silvio Carrettin, Yalin Hao, Veronica Aguilar-Guerrero, Bruce C. Gates, Susana Trasobares,

- Jose J. Calvino, Avelino Corma, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7771-7779.
15. A'Valde's, G.-J. Kroes, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1701-1708.
16. Qiao Zhang, Ji-Bong Joo, Zhenda Lu, Michael Dahl, Diana Q. L. Oliveira, Miaomiao Ye, and Yadong Yin, *Nano Res.* 2011, **4**, 103-114.
17. L. Armelao, S. Quicib, F. Barigelletti, G. Accorsic, G. Bottarod, M. Cavazzinib, E. Tondello, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 487-505.
18. Gilles Muller, *Dalton Trans.*, 2009, 9692-9707.
19. Q.Q. Xiong, J.P. Tu, S.J. Shi, X.Y. Liu, X.L. Wang, C.D. Gu, *Journal of Power Sources*, 2014, **256**, 153-159.
20. Bipul Sarkar, Nikita Singhal, Reena Goyal, Ankur Bordoloi, L.N. Sivakumar Konathala, Umesh Kumar, Rajaram Bal, *Catalysis Communications*, 2016, **74**, 43-48.
21. Dong-Sik Bae, Kyong-Sop Hana and James H. Adair, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3117-3120.
22. Jie Han, Yan Liu, Rong Gu, *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 1112-1117.
23. Weijia Zhou, Xiaoyan Liu, Jingjie Cui, Duo Liu, Jing Li, Huaidong Jiang, Jiyang Wang Hong Liu, *CrystEngComm.*, 2011, **13**, 4557-4563.
24. Jianqi Zhang, Li Li, Zhixin Xiao, Di Liu, Shuang Wang, Jingjing Zhang, Yuting Hao, Wenzhi Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 2037-2046.
25. 村上 拳 平成 27 年度 修士論文 (2016)
26. 関谷 悟 平成 28 年度 卒業論文 (2017)

5-6. Support Information

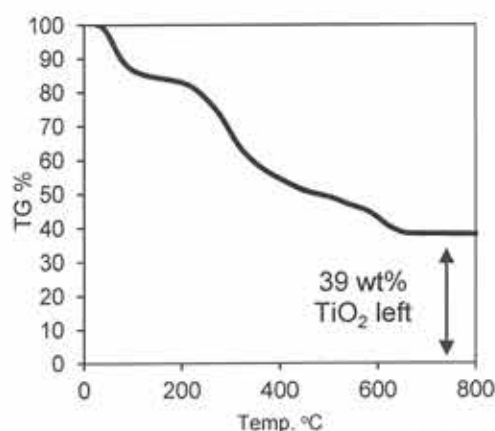


Figure S5-1. TGA curve of μ -PSt-g-PEI@TiO₂.

Table S5-1 Effect on the crystallite size of μ -TiO₂ prepared by different of calcination temperature

Calcination temperature (°C)	Crystallite size (nm)	
	Anatase ^{a)}	Rutile ^{a)}
500	3.2	—
600	25.6	—
700	35.9	53.5
800	—	59.5

a) Crystallite size determined from anatase (101) peak and rutile (110) peak.

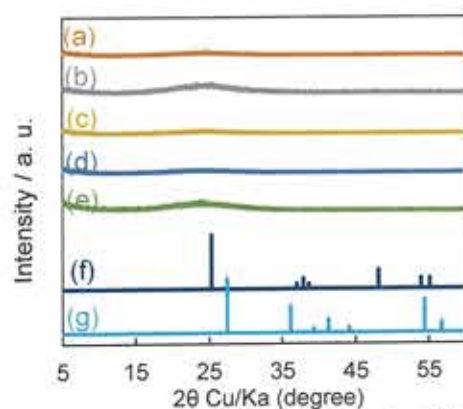


Figure S5-4. XRD patterns of calcined μ -TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature at (a) 550 °C, (b) 560 °C, (c) 570 °C, (d) 580 °C, (e) 590 °C, (f) Anatase

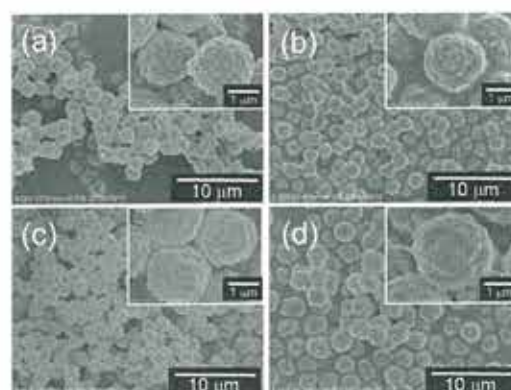


Figure S5-2. SEM images after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂ by different calcination temperature at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C.

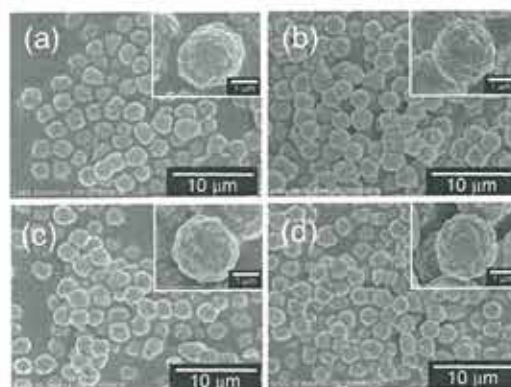


Figure S5-3. SEM images after calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C.

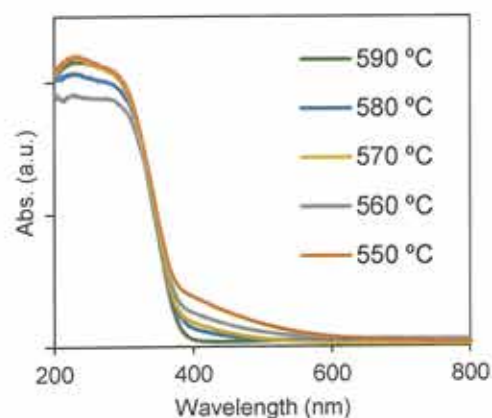


Figure S5-5. UV diffusion reflectance spectra of calcined TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature between 550 °C and 590 °C

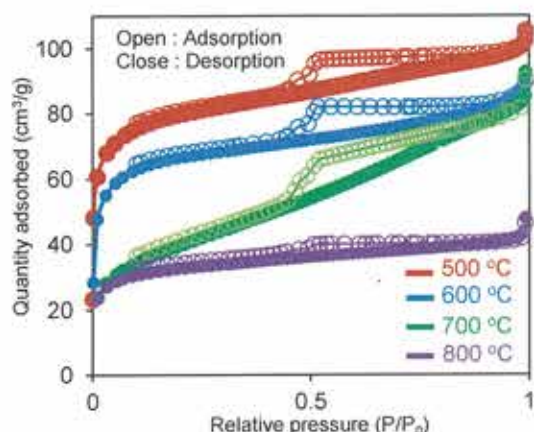


Figure S5-6. N₂ adsorption-desorption isotherm of calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature.

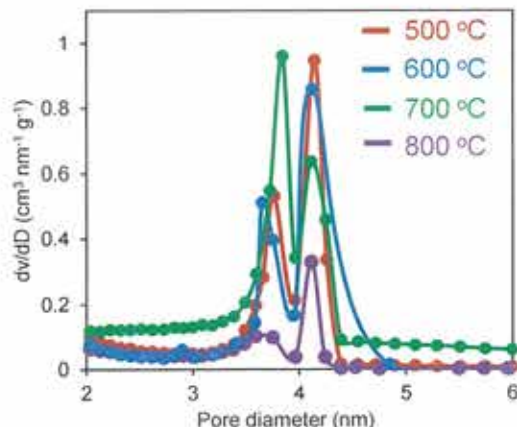


Figure S5-7. N₂ adsorption-desorption isotherm of calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ by different calcination temperature.

Table S5-2. BET surface area of μ -TiO₂ by different of calcination temperature.

Calcination temperature (°C)	BJH V_p (cm ³ /g)	BJH D_p (nm)	BET surface area (m ² /g)
500	0.14	4.0	262.2
600	0.12	4.5	217.6
700	0.26	4.5	139.1
800	0.07	4.5	106.7

V_p : Total pore volume, D_p : average size pore volume

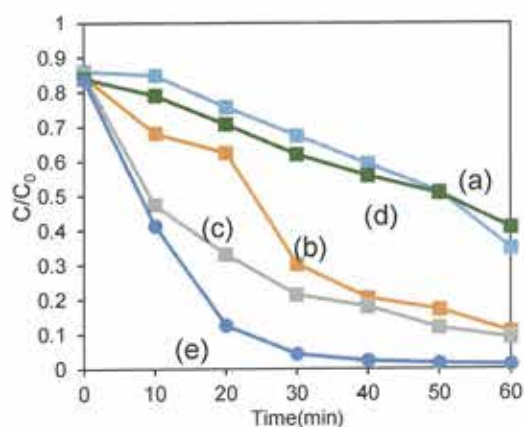


Figure S5-8. Photocatalytic degradation of MB over calcined μ -TiO₂ from different calcination temperature at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C and (e) P25 under UV irradiation (240-300 nm).

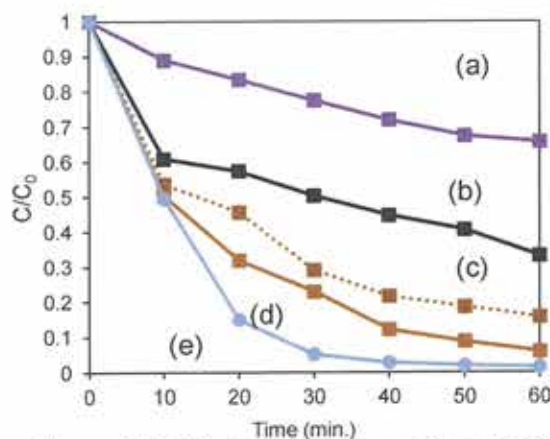


Figure S5-9. Photocatalytic degradation of MB over μ -TiO₂/SiO₂ from different calcination temperature at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C and (e) P25 under UV irradiation (240-300 nm).

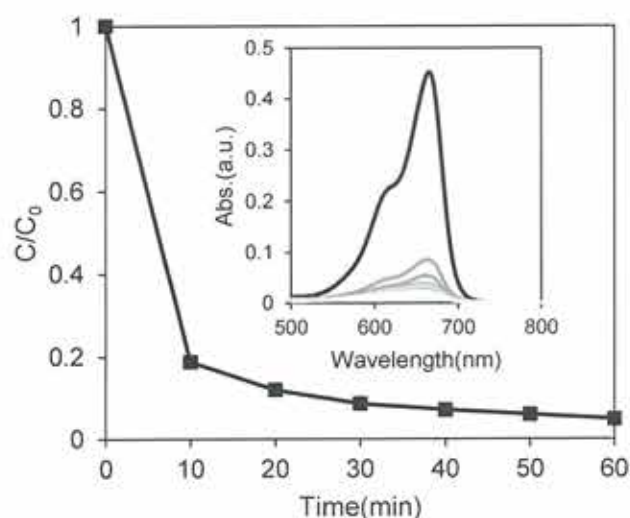


Figure S5-10. Photocatalytic degradation and UV-vis spectrum of MB over calcined μ -PSt-g-PEI@TiO₂/SiO₂ at 580 °C, under UV irradiation (240-300 nm).

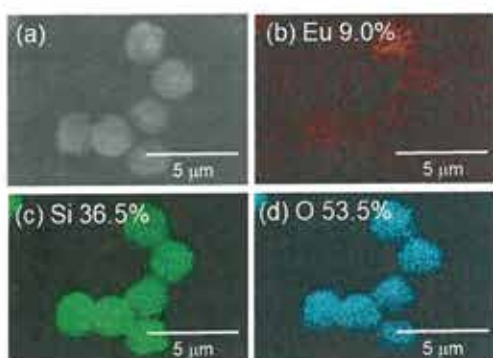


Figure S5-11. SEM and EDX mapping images of μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Eu

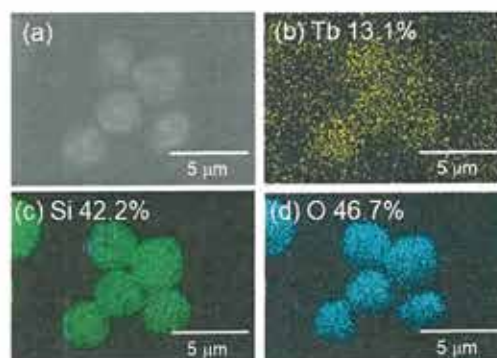


Figure S5-12. SEM and EDX mapping images of μ -PSt-g-PEI@SiO₂/Tb

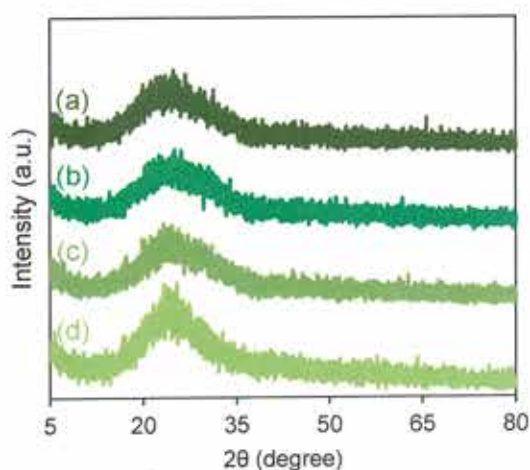


Figure S5-13. XRD patterns of μ -SiO₂/Tb₂O₃ prepared by different calcination temperature at (a) 900 °C, (b) 800 °C, (c) 700 °C and (d) as-prepared.

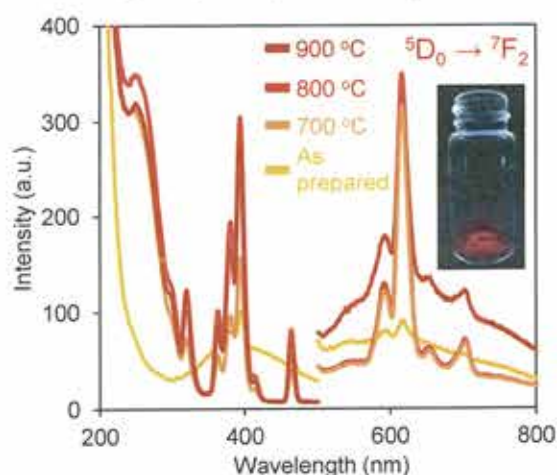


Figure S5-14. Excitation and emission spectra of μ -SiO₂/Eu₂O₃ prepared by different calcination temperature. (Inset images is μ -SiO₂/Eu₂O₃ at 800 °C under UV irradiation)

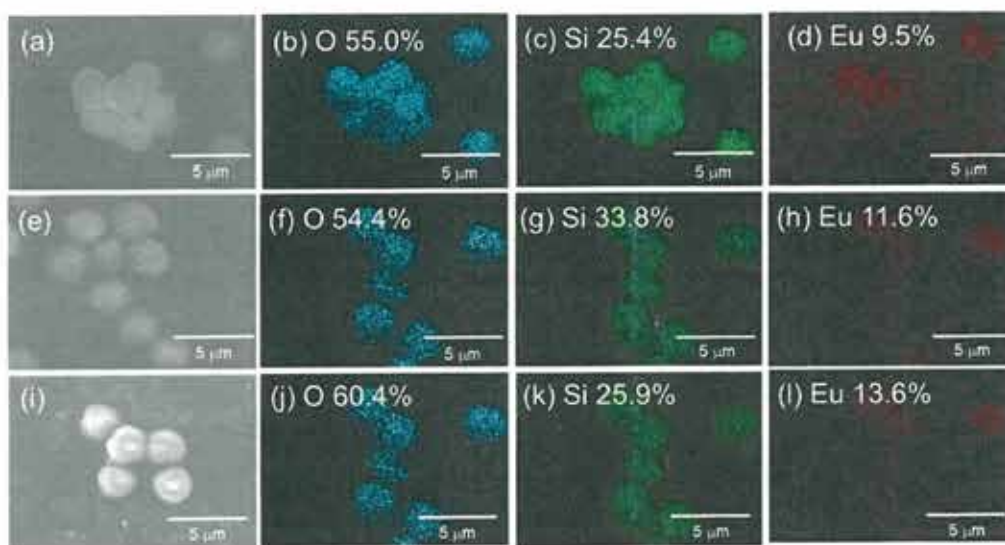


Figure S5-15. SEM-EDX mapping images of calcined $\mu\text{-PSt-g-PEI@SiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ by different calcination temperature at (a-d) 700 °C, (e-h) 800 °C, (i-l) 900 °C.

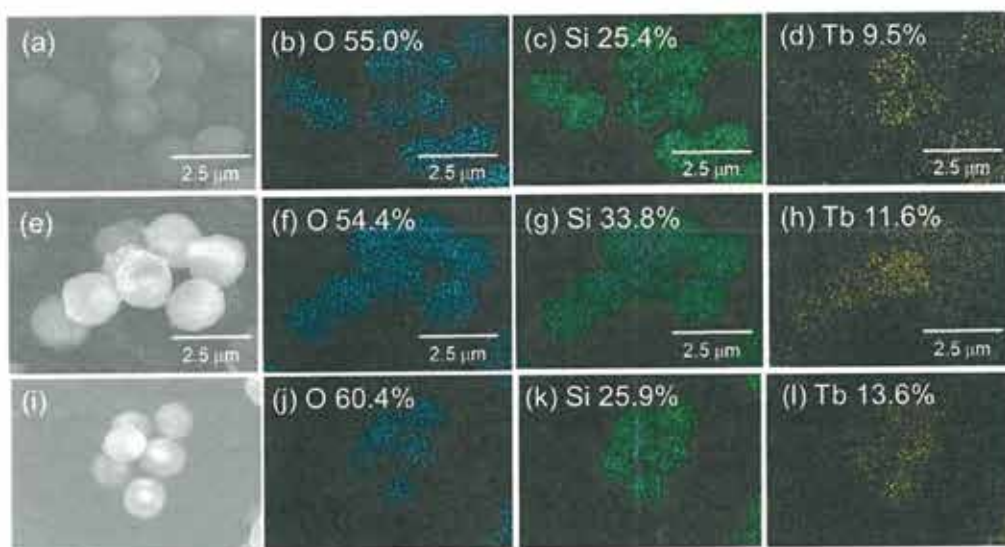


Figure S5-16. SEM-EDX mapping images of calcined $\mu\text{-PSt-g-PEI@SiO}_2/\text{Tb}_2\text{O}_3$ by different calcination temperature at (a-d) 700 °C, (e-h) 800 °C, (i-l) 900 °C.

第6章

6-1. 総括

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、2種類の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。

第1章では、本研究の背景、目的ならびに研究内容の概要について述べた。

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-ジブロモ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を有することも見出された。FGPEI のテンプレート機能を調べるために、シリカ及び酸化チタンの複合化を実施した。シリカの場合、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ることを明らかにした。一方、酸化チタンでは、焼成温度によりアナターゼ相あるいはルチル相など酸化チタンの結晶成長を制御できると同時に、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作製できることを明らかにした。

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、水だけでなく他

の水性媒体中でのシリカ析出を可能にし、粒子サイズの異なるマイクロボール状のシリカ複合体を作製できることを見出した。またその媒体の種類により、中空構造あるいは、共連続構造体を支持するマイクロボールシリカを形成したことを明らかにした。

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、 μ -PSt-g-PEI にキラルな有機酸及びアキラルな有機酸を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、それぞれの有機酸が寄与するシリカ構造について考察した。有機酸は、マイクロスフィア表面上にナノ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。キラルな有機酸では、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たと考えた。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-可視応答性光触媒として機能することを明らかにした。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。

6-2. 発表論文

1. Dong-Dong Yao, Hiroki Kubosawa, Daiki Souma, Ren-Hua Jin, Shaped crystalline aggregates of comb-like polyethyleneimine for biomimetic synthesis of inorganic silica materials, *Polymer*, 2016, 86, 120-128.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

6-3. 謝辞

学部4年生から、博士後期課程の6年間の長い期間にわたって、数多くの貴重な経験や出会いをいただき、何十倍ものご迷惑、ご心配をおかけしたにもかかわらず、最後まで優しく、時には、愛情に溢れた厳しさを持って指導してくださりました神奈川大学工学部 金 仁華 教授に心から感謝の気持ちと御礼を申し上げます。

大変ご多忙の中、本論文の査読をしていただきました神奈川大学工学部 岡本 専太郎 教授、横澤 勉 教授、引地 史郎 教授に深く御礼申し上げます。

研究室の雑務だけでなく、常に優しく、励ましの言葉をいただきました秘書 原口 佳子 氏に心から深く感謝申し上げます。

本論文に関する貴重な助言、博士社会人になるための指導、快適な研究環境を提供していただきました神奈川大学 工学部 教務技術員 貝掛 勝也 先生に心から深く感謝申し上げます。

学部1年生から、博士課程において、研究生活や学生実験に関する数々の助言と励ましの言葉をいただきました神奈川大学 工学部 特別助教 齋藤 美和 先生に心から深く感謝申し上げます。

本研究に関する数多くの助言やご支援いただきました西北工業大学講師 姚 東東 博士、劉 新玲 博士に心から深く感謝申し上げます。

本論文の完成にご協力及び貴重な助言をしていただきました恒賀 聖司 氏に心から深く感謝申し上げます。

同期・後輩の皆様にも心から深く感謝申し上げます。

最後に、今日に至るまでの学生生活を様々な面から支えてくださりました両親と弟に心から深く感謝申し上げます。