

京都大学	博士 (工学)	氏名	岡田 浩之
論文題目	Development of Functional Materials Based on Organic-Inorganic Hybrids (有機-無機ハイブリッドを足場とした機能性材料の創製)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、ハイブリッド材料を足場とした機能性材料に関する結果をまとめたものであり、3部構成7章からなっている。有機-無機ハイブリッド材料は、有機と無機、二つの素材をナノレベル・分子レベルで組み合わせることにより得られる混合物である。ハイブリッド材料は、有機ポリマーの持つ柔軟性・加工性、無機の持つ耐熱性・耐候性を合わせ持つだけではなく、ハイブリッド化することによって新たな機能発現が期待される材料である。本博士論文では、機能性分子を既存のハイブリッド内において局在化または非局在化させることにより、個々の化合物単体では持ち得なかった機能を付与する研究、及びハイブリッド材料を構成するポリマーを機能化し、新たなハイブリッドを合成及び足場材料としての応用についての研究がまとめられている。</p> <p>第1部は第1章及び第2章で構成されている。シリカナノ粒子表面にイミダゾリウム塩を修飾したハイブリッドナノ粒子の合成、及びその活用についてまとめられている。</p> <p>第1章では、対アニオンが異なる3種類のイミダゾリウム塩を表面修飾した有機-無機ハイブリッドナノ粒子を作製した。本研究で用いたイミダゾリウム塩は、イオン液体として知られている。イオン液体は、融点が100℃以下の熔融塩として定義される。高い誘電率を有しつつ分子の運動性が高いことから、マイクロ波を効率良く吸収し熱エネルギーとして放出することが可能である。イミダゾリウム塩を導入したナノ粒子の分散液にマイクロ波を照射した際、昇温速度が向上することを見出した。一方、未修飾のシリカナノ粒子の分散液の昇温挙動は、水と同じであった。また、アニオン種による昇温速度の差はほとんど見られなかった。イミダゾリウム塩と水分子間の誘電損失が、水と水分子間の誘電損失に比べて大きいこと、溶媒の温度上昇速度が向上したと考えられる。シリカナノ粒子表面に固定化したイミダゾリウム塩が、加熱効果に寄与した。以上のことから、イミダゾリウムと溶媒の相互作用が、マイクロ波照射による昇温に大きな役割を果たしていることが示唆された。</p> <p>第2章では、イミダゾリウム塩を含有するシリカナノ粒子の加熱効果を利用して、酵素の熱失活を試みた。イオン液体を用いると、被加熱物との分離が一般的に困難であるが、ハイブリッドナノ粒子にしたことにより、遠心分離器で容易に分離することが可能である。酵素は、グルタチオンレダクターゼ及びアルカリホスファターゼを対象とした。合成した微粒子を酵素溶液に分散しマイクロ波を照射した場合のみ酵素活性が大きく低下した。マイクロ波を照射した際のナノ粒子による加熱効果により、酵素の熱失活を確認した。</p> <p>第2部は、第3章から第5章で構成されており、機能性分子をハイブリッド中へ分散することにより、新規な機能を発現した研究についてまとめられている。ハイブリッド中に機能性分子を導入し、耐熱性・耐久性・安定性の向上といった機能性分子の持つ特徴をより強調し、弱点を補強するといった報告は多いが、ハイブリッド中に分散したことに起因して新たな機能を発現した例は少ない。</p>			

第3章では、ハイブリッドを構成するポリマーとシリカの比率を変えたポルフィリン白金錯体を含有するハイブリッドを合成した。ポルフィリン白金錯体は、リン光発光色素であり、酸素により消光することが知られている。基盤材料として用いたハイブリッドの組成比を変えることで、水中において溶存酸素による消光の度合いをコントロールすることが可能になった。

第4章では、POSS核デンドリマー内にポルフィリン白金錯体及びアントラセンを取り込ませることにより、アップコンバージョンを起こすことに成功した。アップコンバージョンとは、長波長光を短波長に変換する技術である。足場として用いたPOSS核デンドリマー内部の空間が、距離依存性の高い電子移動反応をも効率的に進行させることを可能にした。

第5章では、ゾルーゲル法を用いてTTF-TCNQ錯体を分散したハイブリッド材料を合成した。触媒として弱酸を用いることにより、錯体がワイヤー状の二次構造を保持した状態でハイブリッド化が可能となった。TTF-TCNQ錯体は導電性を持つ電荷移動錯体であり、得られたハイブリッドも、導電性を示した。ハイブリッドを構成するシリカ成分が増加するに従い、温度変化に対する電気伝導度の変化が小さくなることを見出した。

第6章と第7章から成る第3部では、有機ポリマー成分として光分解性高分子を用いた有機-無機ハイブリッドの合成及びその応用についてまとめられている。有機-無機ハイブリッド材料は、その安定性のため一般的には作製後の再利用が困難である。外部刺激により、分解するポリマー成分を含むハイブリッドを合成することによりハイブリッドの再加工及び機能付与が可能になると考えられる。光は、透明なハイブリッド材料中を内部まで侵入できるため、外部刺激として有効である。光解離性基の反応性と光解離基の脱離に伴って起こる官能基の脱離を単分子で確認し、その単分子誘導体をモノマーとする高分子の合成、ハイブリッド化及び光照射による分解を利用した応用を検討している。

第6章では、UV照射によりメタンスルホン酸を放出する光酸発生剤を合成した。光脱離基に2-ニトロベンジル基を用い、官能基脱離機構としてアザキノンメチド脱離機構を用いた。溶液中において、UV吸収の変化から光脱離基の解離を確認した。溶液中においてメタンスルホン酸の脱離をTTFのラジカルカチオン化をマーカーとして詳細に調査した。更に、フィルム中においても光照射により脱離することを確認した。単分子で、光解離性基の反応及び脱離に伴うメタンスルホン酸の放出を実現した。

第7章では、第6章の知見を活かし光分解性高分子の合成に成功した。得られた高分子にUV照射することにより、DMF溶液中においてモノマー単位まで分解することを確認した。このポリマー、アルコキシシラン及び有機色素をゾルーゲル法を用いてハイブリッド化することに成功した。ハイブリッド中の色素放出を行ったところ、UV照射によるポリマーの分解により色素の放出量が増加することを確認した。水溶性・疎水性いずれの色素も各々水中・有機溶媒中に放出することが可能であった。光分解性高分子をハイブリッドの有機ポリマー成分として用いるとことにより、機能化されたハイブリッドを作り出すことに成功した。

## (論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、有機-無機ハイブリッド材料を足場とした機能性材料の創製を目標に研究した成果をまとめたものである。ナノスケール・メゾスケール・バルクスケール各々のハイブリッド材料を足場として、機能性材料の合成に成功した。また、マイクロ波・光・酸素・熱といった外部刺激に応答する機能材料をハイブリッド化することにより構築した。得られた主な成果は次の通りである。

1. 第1章と第2章にまとめられているナノ粒子のハイブリッドの合成及びその活用の研究では、シリカナノ粒子表面に3種類の違ったアニオンを持つイミダゾリウム塩を導入したナノ粒子の合成、及びマイクロ波照射による加熱速度の向上に成功している。3種類のアニオンによる加熱効果に大きな差がなかったことから、イミダゾリウムと溶媒の相互作用がマイクロ波照射による昇温に大きな役割を果たしていることを明らかにした。また、加熱効果を利用して酵素失活に成功した。
2. 第3章から第5章にまとめられているハイブリッド中へ機能性分子を分散する研究は、足場として利用したハイブリッドの有機成分及び無機成分の比率を変化させることにより、水中において溶存酸素の発光に与える度合いを制御することに成功した。また、導電性の錯体を分散させたハイブリッドにおいては、電気伝導度の温度依存性が変わることを見出した。また、ハイブリッドの一つである POSS 核デンドリマー内部の空間を利用し、水中において、アップコンバージョンを起こすことに成功した。
3. 第6章と第7章にまとめられている光分解性高分子をハイブリッドの有機ポリマー成分として用いる研究は、まず単分子において光脱離基の脱離及びその脱離を引き金に起こる官能基脱離挙動について明らかにしている。次に単分子の類縁体をモノマーとして高分子を合成した。溶液中において UV 照射を引き金として、高分子を分解させることに成功している。本高分子を有機ポリマー成分とし、色素を分散したハイブリッドを合成し、UV 照射による有機部分の分解により、含有された色素の放出量が増加することを確認している。新たなハイブリッドの合成及び足場材料としての可能性を示した。

本論文は、有機-無機ハイブリッド材料を足場とした機能性材料の創製に新たな指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。