

京都大学	博士（工学）	氏名	梶原裕一
論文題目	Microwave-Assisted Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids (マイクロ波照射を利用した有機-無機ハイブリッド材料の創製)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、従来の加熱方法では作製が困難な有機-無機ハイブリッドの合成において、マイクロ波照射を利用して検討を行った結果についてまとめたものであって、7章からなっている。 序論において、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッドの合成、色素を導入したハイブリッドの機能と応用について概説し、ゾルゲル反応の産業上における問題点を挙げている。また、本研究で利用したマイクロ波について、その加熱原理と化学の分野への応用、ゾルゲル反応への応用例について触れ、さらに本論文の目的および各章の概要が述べられている。 有機-無機ハイブリッドの合成方法の一つである <i>in situ</i> 重合法は、有機モノマーのラジカル重合とアルコキシシランのゾルゲル反応を同時に行う方法である。<i>In situ</i> 重合法は反応時間が長く、産業的な応用を考える上で問題である。そこで第1部ではマイクロ波照射を利用した <i>in situ</i> 重合法による有機-無機ハイブリッドの合成を行った。また、有機ホウ素色素の一つであるボロンジピロメテン(BODIPY)は高い発光特性を示す興味深い化合物であるが、固体では凝集状態を形成して発光特性を消失する。そこで上記の <i>in situ</i> 重合系に BODIPY 等の有機ホウ素色素を導入し、固体状態でも優れた発光特性を示すハイブリッドの合成について検討を行った。 第1章では、2-ヒドロキシメチルメタクリレート(HEMA)のラジカル重合とメチルトリメトキシシランのゾルゲル反応において <i>in situ</i> 重合を用いてハイブリッド材料をマイクロ波照射を利用して合成した。その結果、従来のオーブンでの加熱方法に比べてラジカル重合およびゾルゲル反応が促進されることで、均一性、透明性に優れたハイブリッドを短時間で合成することができた。 第2章では、第1章で検討した PHEMA-シリカハイブリッドの合成系にメタクリロイル基を有する BODIPY を導入し、得られるハイブリッドの発光特性および分散挙動について評価した。添加する BODIPY の濃度が高い場合、従来の加熱方法では合成中に BODIPY が結晶化し、均一なハイブリッドは得られなかったが、マイクロ波照射を用いた場合は、ゾルゲル反応が迅速に進行し、BODIPY の結晶化が抑制されて均一に分散することができた。得られたハイブリッドは優れた光学特性、耐光性を示し、BODIPY が共有結合で導入されることにより色素の溶出を抑制することができた。 第3章では、第2章で述べた方法を用いて、赤色/近赤外発光を示す有機ホウ素色素をハイブリッドに導入した。従来の方法では反応が長時間必要な為、合成中に熱またはラジカルにより色素の退色が起きた。一方、マイクロ波照射を用いると、極性基のみが加熱される為色素へのダメージが少なく、色素を安定的にハイブリッドに導入することができた。色素を共有結合でハイブリッドに導入することで、耐光性の向上、色素の溶出の抑制が認められた。 第4章では、複数の有機ホウ素色素を PHEMA-シリカハイブリッドに導入した場合			

における、色素間のエネルギー移動について詳細に調べた。その結果、マイクロ波照射を用いてハイブリッドに分散・固定化させることで、色素間のエネルギー移動が抑制されることが明らかとなった。さらに RGB の 3 種類の有機ホウ素色素を導入することにより、高い発光特性を示す白色発光ハイブリッドを得ることができた。

従来、結晶性の高い低分子やポリマーをゾルゲル反応を用いてシリカマトリックスに導入することは、反応中に結晶化・凝集してしまう為、一般に困難である。そこで第 2 部では、マイクロ波照射を利用したゾルゲル反応を利用して、結晶性のポリマーや難溶性の化合物の反応中における結晶化を抑制し、効率良くシリカマトリックスに導入する検討を行った。

第 5 章では結晶性ポリマーであるキトサンおよびリグニンとシリカのハイブリッド化について検討を行った。マイクロ波照射を用いてこれらポリマーの存在下アルコキシシランのゾルゲル反応を行うことにより、シリカのネットワークが迅速に形成してポリマーの結晶化が阻害され、従来の加熱方法に比べて均一性の高いハイブリッドを得ることに成功した。

第 6 章では、3-クロロプロピルトリメトキシシランのゾルゲル反応と 1-ピレンボロン酸の鈴木-宮浦カップリングをワンポットで行った。その結果、従来の加熱方法ではピレンダイマーが反応中に凝集し、均一なハイブリッドは得られなかったが、マイクロ波照射を用いることで、シリカのネットワークが迅速に生成し、系中で生成したピレンダイマーの凝集を阻害することで、均一な発光ハイブリッドを合成することに成功した。

第 7 章では、イミダゾリウム塩を有するアルコキシシラン(IL-TMOS Cl⁻)を合成し、マイクロ波を照射して IL-TMOS Cl⁻のゾルゲル反応を行った。また本反応系にピレンを添加して得られるハイブリッドにおけるピレンの分散挙動について調べた。その結果、イミダゾリウム塩がマイクロ波を効率的に吸収する為局所温度が上昇し、さらにゾルゲル反応が活性化されることでシリカのネットワークが迅速に形成され、従来の加熱方法に比べて高濃度のピレンをハイブリッドに均一に分散できることが明らかとなった。

以上、本研究では有機-無機ハイブリッドの合成にマイクロ波照射を利用し、従来の加熱方法に比べ、短時間で均一性の高いハイブリッドを合成することができた。また結晶性の高い色素やポリマーを効率的にシリカあるいはハイブリッドに導入することができた。本手法はハイブリッド材料の生産性の向上、色素の分散性改善や安定性の向上を実現する方法として、産業的にも非常に有意義であると考えられ、さらにハイブリッド材料や光機能性材料の分野における技術進展に有用な知見を与えるものである。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッドの合成にマイクロ波照射を利用し、従来の加熱方法では作製が困難な機能性ハイブリッドの合成について検討した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 有機モノマーのラジカル重合とアルコキシシランのゾルゲル反応を同時に行う *in situ* 重合法はハイブリッドの合成法の一つとして非常に有用であるが、反応時間が長い為に工業的に利用するには大きな課題である。この問題を解決する為、本論文ではまず、有機モノマーとして 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、アルコキシシランとしてメチルトリメトキシシランを用いて、マイクロ波照射を利用した *in situ* 重合法を検討した。その結果、従来の加熱方法に比べて短時間で均一性の高いハイブリッドが得られることを見出した。また本反応系に結晶性の高いボロンジピロメテン(BODIPY)等の有機ホウ素色素を導入した。その結果、マイクロ波照射を用いることでゾルゲル反応が迅速に進行し、結晶化を抑制することで高濃度の色素が導入可能となった。また長時間の加熱で退色する色素においても、マイクロ波照射を利用することで、色素の退色を起こさず安定的にハイブリッドへ導入できた。さらに RGB 発光色素をハイブリッドに同時に導入した場合、色素間のエネルギー移動が抑制されることで、強い白色発光を示すハイブリッドが得られた。

2. 結晶性ポリマーならびに難溶性化合物のシリカマトリックスへの導入はそれらがゾルゲル反応中に結晶化する為、一般に困難である。本論文ではマイクロ波照射を用いて結晶性の高いバイオポリマーや難溶性の低分子化合物をシリカマトリックスに導入する検討を行った。その結果、アルコキシシランのゾルゲル反応が迅速に進行することで、これらポリマーや低分子の結晶化が抑制され、従来の加熱方法に比べて均一性の高いハイブリッドを得ることに成功した。さらに有機-無機ハイブリッドの合成系にマイクロ波を効率よく吸収するイミダゾリウム塩を導入することで、シリカネットワークの形成が促進され、より高濃度のピレンをハイブリッドに導入することができた。

加熱方法としてマイクロ波照射を用いることで、従来の問題点であった有機-無機ハイブリッド材料の生産性を改善したのみならず、従来の加熱方法に比べて色素をハイブリッドにより均一に分散することを可能にした。光学材料の分野で非常に重要となる色素の発光特性や安定性の向上も達成した。従って、本手法は産業的にも非常に有意義な成果を与えたと言える。以上のように、本論文は有機-無機ハイブリッドの新しい合成方法ならびに機能性の向上に有用な知見を与えるものであり、学術上、実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23年2月2日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。