

氏 名	クム 琴	ドン 同	ギ 基
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	工 博 第 2400 号		
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当		
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻		
学 位 論 文 題 目	Organic-Inorganic Composites of CaCO ₃ Particles by Organic Polymer Templates (有機高分子をテンプレートとした炭酸カルシウム粒子からなる有機-無機複合材料)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹	教 授 増 田 俊 夫	教 授 木 村 俊 作

論 文 内 容 の 要 旨

生物によって生み出される有機-無機複合材料を人工的に作製するためには有機物による無機物結晶化の制御技術の開発が必要不可欠である。本研究では特異な立体構造を有する有機分子または有機-無機複合分子を用いた炭酸カルシウム結晶化制御と新しい有機-無機複合粒子の作製を行った結果をまとめたものであり、10章より構成されている。

第1章では、水中での炭酸カルシウムの結晶化と同時に配位性モノマーであるアクリル酸塩の重合を行った結果、ラジカル開始剤の添加時間を変えるだけで、三つの異なる炭酸カルシウム結晶構造を作り分けられることを見出した。

第2章では、水中における炭酸カルシウム結晶化において、カルボキシル基を末端に有するポリアミドアミンデンドリマーの添加時間を変えることにより、準安定な球状のバテライトの炭酸カルシウム結晶の粒径の制御に成功した。

第3章では、アゾベンゼン含有高分子の光異性化を、ジメチルスルホキシド水溶液中で炭酸カルシウムの結晶形成時に進行させることにより、結晶化が制御されることを見出した。

第4章では、メタノール中での炭酸カルシウム結晶化にトリシラノレートナトリウム塩 $[(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{ONa})_3]$ を添加することで、有機溶媒への分散性の高い疎水性炭酸カルシウム粒子の合成に成功した。

第5章では、水-テトラヒドロフラン混合溶媒中でトリシラノレートナトリウム塩の存在下で炭酸カルシウム結晶化を行って、疎水性の特異な形態の複合粒子を得ることができた。

第6章では、*p-tert*-ブチルカリックス (6) アレーン塩を用いたメタノール水溶液中での疎水性炭酸カルシウム針状バテライトの合成に成功した。

第7章では、チオプロニン被覆金ナノ粒子を用いて水中での炭酸カルシウム結晶化を行った結果、針状アラゴナイト被覆球状バテライトが形成することを見出した。この結果は、チオプロニン被覆金ナノ粒子が球状架橋剤として作用したことを示すものである。

第8章では、オクタアニオン性のカゴ型シルセスキオキサンで表面修飾した炭酸カルシウム粒子を用いて、水中での炭酸カルシウム結晶化を行ったところ、異なる結晶構造からなる複合粒子を作ること成功した。

第9章では、チオプロニン被覆金ナノ粒子で表面修飾した炭酸カルシウム粒子が、水中でヒドロキシアパタイトの形成を誘起することを見出した。配位性官能基を有する金属ナノ粒子がヒドロキシアパタイト結晶化のテンプレートとして作用することを示した。

第10章では、カルボキシル基を末端に有するポリアミドアミンデンドリマーで表面修飾したバテライト粒子を用いたことで、水中でのヒドロキシアパタイト成長が促進することを見出した。

以上のように、炭酸カルシウムの結晶構造や粒径の制御は、有機高分子の官能基とカルシウムイオンの相互作用を設計することにより可能となることが分かった。

論文審査の結果の要旨

生物によって生み出される有機-無機複合体はタンパク質などの生体有機物による無機物結晶化の巧みな制御により形成される。このような有機-無機複合材料を人工的に作製するためには有機物による無機物結晶化の制御技術の開発が必要不可欠であることから、本論文では合成有機高分子による炭酸カルシウム結晶化制御の手法を開発するとともに、炭酸カルシウム粒子からなる有機-無機複合材料に関する研究を行った。得られた結果の概要は以下のようにまとめることができる。

(1) “潜在性誘起剤”を炭酸カルシウムの結晶形成過程に対して選択的に作用させることにより、任意の結晶相を誘起させるという手法を開発した。

(2) 炭酸カルシウム表面に強く吸着する両親媒性化合物を用いて炭酸カルシウムの結晶化を行うことにより、炭酸カルシウムの結晶化が制御された、有機溶媒への分散性の高い疎水性炭酸カルシウム粒子の合成に成功した。

(3) 配位性官能基を有する金属ナノ粒子、デンドリマー、およびカゴ型シルセスキオキサンが、炭酸カルシウム結晶化制御剤として働くのと同時に、炭酸カルシウム結晶間の球状架橋剤としての作用を示すことを見出し、異なる結晶相もしくは結晶構造からなる有機-無機複合粒子を得ることに成功した。

以上要するに、本論文は、合成有機高分子を用いた炭酸カルシウム結晶化制御の新たな手法を開発すると同時に、特異な立体構造を有する種々の配位性の有機分子または有機-無機複合分子を用いて炭酸カルシウムの結晶化を行うことで、結晶化制御と同時に、新しい有機-無機複合粒子の作製に成功した結果をまとめたものであり、その成果は学術上、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16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た結果、合格と認めた。