

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 固・液、固・気、液・液界面を反応場として作製した新規高分子材料に関する研究

熊本大学大学院自然科学研究科 産業創造工学専攻 物質生命化学講座

(主任指導 國武 雅司 教授)

論文提出者 坂田 耕平

主論文要旨

近年、化学構造のみが規制された材料の開発にとどまらず、機能性の分子を組み合わせた複合材料やそれらを用いたデバイスの研究が盛んに行われている。高機能な複合材料やデバイスの開発においては、原子や分子、さらにはその集合体を、特定の位置に集積化する必要がある。複合材料やデバイスにおける各分子や材料同士の界面は分散、会合、吸着などの相互作用や界面形状、表面積などの差異によって、材料特性を制御する重要なパラメータの一つである。また、界面を一種の鋳型として利用することで、階層的な構造を持つ材料の開発も行われている。しかし、様々な界面を材料創成の場として、統合的に取り扱った研究はなされていなかった。本研究では、固・液、固・気または液・液界面を反応場とした新規高分子材料に関する研究を行い、界面反応場における高分子材料の構造制御に関する知見を得ることを目的とした。

固・液界面を反応場とする研究として、Au(111)単結晶表面・溶液界面を用いPaddle-Wheel型ルテニウム二核錯体の二次元構造の電気化学的制御と観察を行った。また、固・気界面を反応場とする研究では、平滑グラファイト上でのカルボキシレート配位型の有機金属構造体(MOF)ナノシートの二次元結晶化を検討した。さらに液・液界面を反応場とする研究として両連続相マイクロエマルジョン(BME)を取り上げ、BME構造を鋳型とする連続多孔性膨潤ゲルの作成とその膨潤特性の評価を行った。

本論文は全6章からなっており、第1章を序論、第6章を総括とした。

第2章では、Au(111)単結晶表面上のPaddle-Wheel型ルテニウム二核錯体の二次元構造の制御と観察に関して述べた。4種類の異なる末端官能基を持つルテニウム二核錯体をターゲットとして、それぞれの電位に応じた自己組織化挙動を電気化学走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)によって比較検討した。電気化学的に基板・分子間の相互作用を調節することで末端のビニルフェニル基を有するルテニウム二核錯体の規則配列構造を誘起することが可

能であることを見出した。末端芳香環が大きくなるほど基板表面との相互作用が強くなる
ことが明らかになった。さらに、酸化状態に応じて、ルテニウム二核錯体の Cl⁻配位子の吸
脱着を視覚的に評価することに成功した。

第 3 章では酢酸蒸気処理を用いた MOF の結晶ナノシート化に関して述べた。酢酸銅と
テトラカルボキシルポルフィリンからなる MOF を、酢酸蒸気下アニールすると、カルボニ
ル配位子の交換反応が促進され、熱力学的に安定な結晶構造である MOF ナノシートを成長
することを見出した。走査型原子力間顕微鏡 (AFM) を用いた表面形態観察によって、観
察したナノシートが結晶性であり、MOF ナノシートであることを証明した。

第 4 章では BME の液-液構造を鋳型とした連続多孔性 polyNIPAM ゲルの作成とその評
価について述べた。polyNIPAM の感温性を利用して、温度に対するゲルの形態変化及び膨
潤挙動を、均一な無孔性 polyNIPAM ゲルと比較検討した。膨潤させた BME ゲルの構造は
LCST 前後でサイズが変化しており、また LCST 以上の温度でも polyNIPAM 鎖の疎水化
速度に応じた異なるゲルフレームワーク構造を持つことを明らかにした。さらに連続多孔
性ゲルにすることで、膨潤・収縮速度を向上できることが明らかになった。さらにハイド
ロゲルであるにも関わらず、トルエンでも膨潤できることから、BME ゲルの連続多孔性が
水に対してだけでなく、有機溶媒に対しても膨潤可能なスペースとして働くことを明らか
にした。

第 5 章では BME ゲルの構造を電気化学的に評価した結果について述べた。固体基板 (電
極) が BME 溶液に接する液-液-固の三相界面では、その溶液構造が、電極表面の親水性・
親油性に依存して構造が変化する。マイクロ油相をゲル化した BME ゲルにおいても、同様の
構造変化が見られることを電気化学的に確認した。親水性または親油性の酸化還元物質を
電気化学的なプローブとして用い、見かけの拡散係数 (D_{app}) を求めることに成功し、その
温度依存性から BME ゲルの構造を評価した。

第 6 章では、これらの結果の総括として、高分子材料創成の反応場として界面を統合的
に論じた。また今後の展望について述べた。