



Title	Studies on Dynamics of Functional Polymeric Monoliths Based on Molecular Recognition by Cyclodextrin
Author(s)	水野, 竣介
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85247
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (水野 竣介)	
論文題名	Studies on Dynamics of Functional Polymeric Monoliths Based on Molecular Recognition by Cyclodextrin (シクロデキストリンの分子認識を基盤とした機能性高分子モノリスのダイナミクスに関する研究)
論文内容の要旨	
本論文はシクロデキストリン (CD) の分子認識を基盤とした機能性高分子モノリスのダイナミクスについてまとめたものであり、序論と本論3章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。 第1章では、水中の環境汚染物質を分離可能なβ-CD架橋高分子モノリスを開発した。様々な環境汚染物質と包接錯体を形成する特徴を有するβ-CDに着目し、その誘導体であるモノクロロトリアジノ基修飾β-CD (MCT-β-CD) とポリエチレンイミン (PEI) を水中で反応させた。ネットワーク構造の形成と相分離が進行することで共連続な多孔構造を有する高分子モノリスが得られた。MCT-β-CDとPEIの反応温度による核形成とその成長速度の変化から、モノリスの骨格径とマクロ孔径が精密に制御可能であることを見出した。制御された数μmオーダーのマクロ孔を有するモノリスは優れた通水性を示し、また高い線速度での通水を可能とする十分な力学強度を有していた。窒素ガス吸脱着試験の結果から、モノリスは高い比表面積 ($283\text{--}444\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) と骨格表面に数$\text{nm}$のメソ孔を有していることがわかった。モノリスへの通液によって水中から様々な環境汚染物質が迅速に分離可能であり、また有機溶媒を用いて包接錯体の解離を促進すると、吸着した環境汚染物質の溶出と吸着能力の再生が可能であった。高い吸着能と再利用性を兼ね備えることから環境保全材料として高い潜在性を有する。 第2章では、パラジウムナノ粒子 (Pd-NPs) を固定化したβ-CD架橋高分子モノリスをフローリアクターとして応用し、環境汚染物質の処理を行った。Pdイオンをβ-CD架橋高分子モノリスに担持後、還元反応を行うことで直径$3\text{--}4\text{ nm}$のPd-NPsをモノリス内に形成させた。得られたフローリアクターを用いた代表的な環境汚染物質である4-ニトロフェノール (4-NP)の還元反応では、医薬中間体である4-アミノフェノール (4-AP)が得られた。この時、反応基質はモノリスに捕捉されたのに対し、生成物は直ちにモノリスから溶出した。対照実験として結合定数が高いβ-CDのゲスト分子存在下で同一の反応を行うと反応基質が捕捉されずに溶出し、それに伴い変換効率が低下した。よって未反応の反応基質がβ-CDに捕捉されることで、リアクター内の基質が高濃度となり変換効率が向上したことが示唆された。また、フローリアクターは水中の4-NPを環境に影響を与えない低濃度まで分離可能であり、反応基質と生成物に対する選択的な吸着/脱着によって濃縮された4-APが得ることができた。また、還元反応により4-APが溶出することでモノリスの吸着能は回復したことから、繰り返し利用可能であることが明らかとなった。 第3章では、β-CDとゲスト分子が形成する包接錯体を架橋点として有する高分子モノリスを作製し、特定の分子に応答して可逆的に透過性が変化する「スマートゲート」として応用した。β-CDとフェニル基からなる超分子架橋剤を用いて重合誘起相分離法により粒子連結型共連続多孔構造を有する高分子モノリスを作製した。モノリスに対して結合定数がより高いゲスト分子水溶液を通液すると、モノリスは膨潤し通液性が低下した。透過性の低下は通液するゲスト分子の濃度及び結合定数に相関し、超分子結合の切断による架橋密度の低下によりモノリスが膨潤してマクロ孔が閉鎖することで、透過性の低下が引き起こされたことが示唆された。また、モノリスの透過性変化を利用することで水中の環境汚染物質を検出することが可能であった。超分子架橋の再形成を促すことでモノリスの多孔構造は再生し、その後再び分子応答性を示したことから、超分子架橋の解離/形成による透過性変化は可逆的であることがわかった。 以上のように、分子認識能を持つ高分子モノリスを開発することで連続フローによる新たな機能の発現を行った。β-CDを機能部位として応用する高分子モノリスの分子設計と、モノリスの多孔構造への通液による高い移動相の拡散から、迅速な環境汚染物質の吸着分離や新たな処理方法の確立、また、多孔構造の可逆的な変化による透過性の変化など、分子認識によるミクロスケールからマクロスケールまでの動的機能の発現を実現した。本研究で得られた機能性モノリス及びその知見は、水系における分離・変換・検出システムへ大きく貢献することが期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (水 野 竣 介)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文はシクロデキストリン (CD) を基盤とした高分子モノリスの創製と動的な機能の発現についてまとめたものであり、序論と本論 3 章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第 1 章では、水資源を浄化するための β -CD 架橋高分子モノリスを相分離法により作製している。モノクロロトリアジノ基修飾 β -CD 誘導体とポリエチレンイミンを水中で反応させることで、3 次元ネットワーク構造の形成から共連続な多孔構造を有する高分子モノリスが得られている。さらに作製条件の検討からモノリスの骨格径とマクロ孔径が精密に制御可能であることを見出している。モノリスへの通液による環境汚染物質分離試験では、モデル汚染物質に対して優れた分離性能を示すと共に有機溶媒洗浄によって再利用性を有することが示されている。

第 2 章では、金属ナノ粒子を担持した β -CD 架橋高分子モノリスをフローリアクターとして応用することで、効率的な環境汚染物質の処理を行っている。第 1 章で見出した通液による高分子モノリス内での β -CD とゲスト分子の迅速な錯形成を利用して、代表的な環境汚染物質である 4-ニトロフェノールを捕捉し、医薬中間体である 4-アミノフェノールへと変換している。分子認識を利用することで汚染物質を環境に全く影響が無い低濃度まで分離し、かつ得られる有用な生成物が濃縮可能であることが示されている。さらに 4-ニトロフェノールの吸着/還元サイクルは包接錯体の形成/解離を経ることで繰り返し利用可能であることが明らかにされている。

第 3 章では、超分子結合を架橋点とした高分子モノリスを作製し、特定の分子に応答した透過性制御を提案している。 β -CD に対して高い包接会合定数を有する分子にモノリスが応答し、超分子架橋の解離による膨潤から通液性が低下することを明らかにしている。得られたモノリスは除草剤や界面活性剤などの代表的な環境汚染物質に対しても応答し、水資源の浄化における新たな検出手法として学術的な意義が認められる。これらは従来の分子応答材料であるマイクロゲルを用いた流路デバイスと比較しても十分な応答性が示されており、より大きな力学的応答が得られている。また、包接錯体の再形成と共にモノリスの多孔構造および透過性が再生することを見出しており、可逆的に透過性が変化するゲートとして作用することが示されている。

以上のように、本論文では分子認識能を有する高分子モノリスの創製から環境汚染物質の吸着分離や変換、特定の分子の検出など新たな機能の発現を行っている。これらは分子認識を応用した機能材料開発において先駆的な研究であり、また得られた知見は環境低負荷な科学技術の確立と持続可能な社会の構築に大きく資するものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。