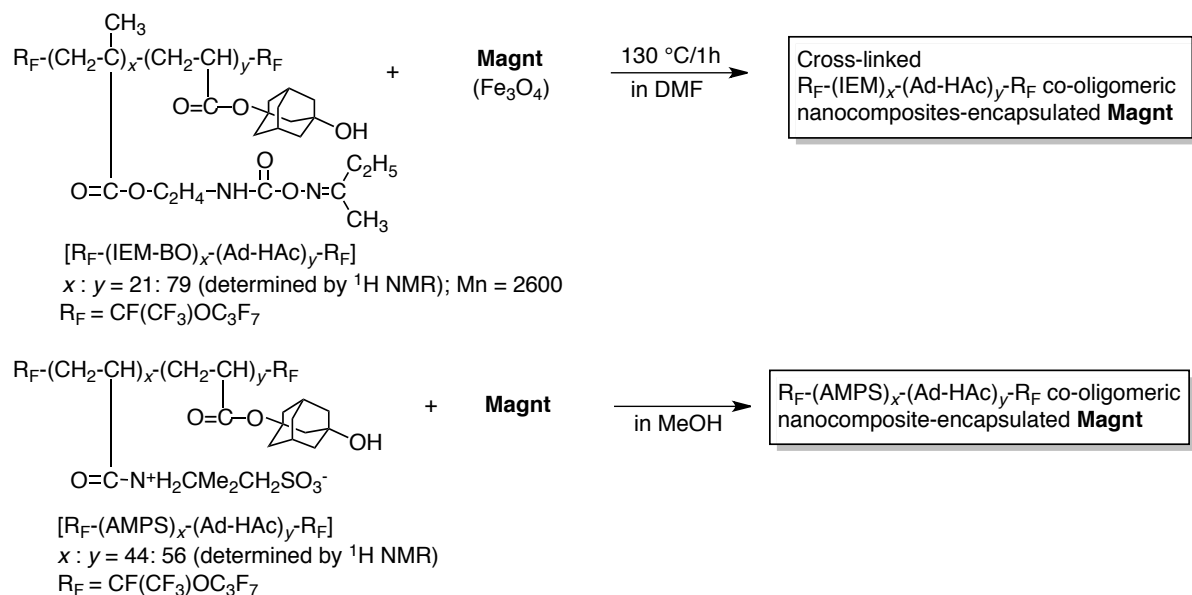


学 位 論 文 の 要 旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏名	きじま てつし 木島 哲史
学位論文題目	Development and Application of Fluoroalkyl End-capped Sulfobetaine-type Oligomeric Nanocomposites (フルオロアルキル基含有スルホベタイン型オリゴマーナノコンポジット類の開発と応用)		
<p>[緒言]</p> <p>フルオロアルキル基が位置特異的に炭素-炭素結合を介して両末端にのみ直接導入されたアクリル酸オリゴマー等の含フッ素オリゴマー、すなわち ABA トリブロック型フッ素系高分子界面活性剤は通常のフッ素系高分子界面活性剤とは異なり、種々の溶媒中において末端のフルオロアルキル基同士の凝集効果によりナノレベルで自己組織化した分子集合体を形成する等、低分子フッ素系界面活性剤と同程度の極めて高い界面活性な性質を示す。¹⁾ 例えば、アダマンタンセグメントを有するフルオロアルキル基含有スルホベタイン型コオリゴマーは、水および汎用の有機溶媒中においてナノメートルサイズに制御された微粒子を形成し、ゲスト分子として金ナノ粒子をそのコオリゴマーナノ粒子コア内へカプセル化させることができる。²⁾ 一方、マグネタイトおよびパラジウムなどの無機微粒子、さらには、カルボニル基等の特定の官能基を有する低分子有機化合物は、磁性材料、有機合成反応触媒、さらには、機能性色素等への応用展開がそれぞれなされている興味深い材料である。^{3, 4)} 従って、フルオロアルキル基含有オリゴマーに起因したフッ素の機能と無機微粒子、さらにはカルボニル基等の特定の官能基を有する低分子有機化合物の機能を融合させたフルオロアルキル基含有スルホベタイン型オリゴマーナノコンポジット類の開発とその機能解明は新しいフッ素系機能性材料開発の観点から興味深い検討項目である。そこで、本研究では、フルオロアルキル基含有スルホベタイン型オリゴマーナノコンポジット類の開発と機能開発に関して検討を行なった。</p> <p>[実験・結果・考察]</p> <p>[I] マグネタイトがカプセル化されたフルオロアルキル基含有コオリゴマーナノコンポジットおよびマグネタイトが吸着したコオリゴマーナノ粒子の調製⁵⁾</p> <p>一連のフルオロアルキル基含有コオリゴマー $[R_F-(IEM-BO)_x-(Ad-HAc)_y-R_F]$ または $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ 存在下、マグネタイトナノ粒子 (Magnt) とのコンポジット化反応により、対応する含フッ素コオリゴマー/Magnt ナノコンポジットの調製を行なった (Scheme 1 参照)。</p> <p>Fig. 1 に示すように、2 種類の $R_F-(IEM)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ および $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ は、それぞれ、マグネタイト微粒子を含フッ素コオリゴマーナノ粒子コア内にカプセル化もしくはその表面に吸</p>			

着させることができた。すなわち、コンポジットナノ粒子のモルフォロジーを容易にコントロールさせることに成功した。さらに、 $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F/Magnt$ ナノコンポジットは、ナノ粒子コアにカプセル化されたマグネタイトナノ粒子により、*t*-ブチルアルコール中における下限臨界溶液温度 (LCST) を 80 °C から 71 °C 程度まで効率良く低下させることができた。



Scheme 1

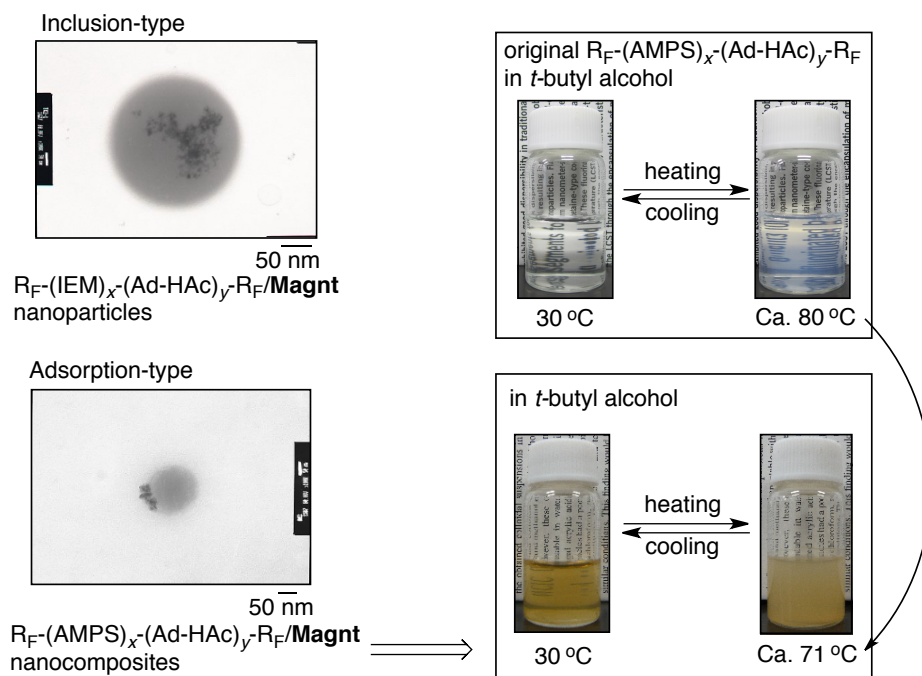
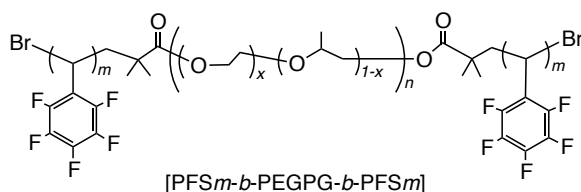
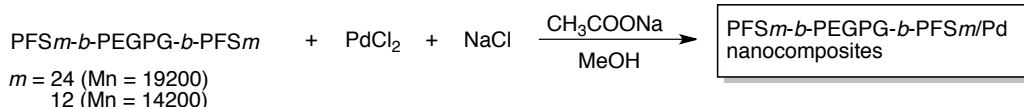
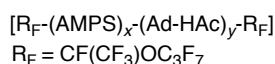
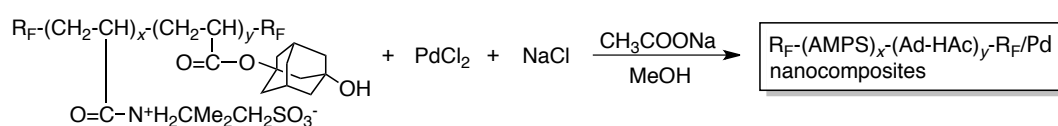


Fig. 1 TEM photographs of a variety of crosslinked fluorinated co-oligomeric nanocomposite-encapsulated **Magnt** and **Magnt** adsorbed on fluorinated betaine-type co-oligomeric nanocomposites in methanol and photographs of *t*-butyl alcohol solutions of $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ cooligomeric nanocomposites-encapsulated **Magnt** and original $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ cooligomer possessing the LCST characteristic.

[II] 2種の異なる含フッ素高分子集合体コア内へのパラジウムナノ粒子の固定化と有機合成触媒への応用⁶⁾

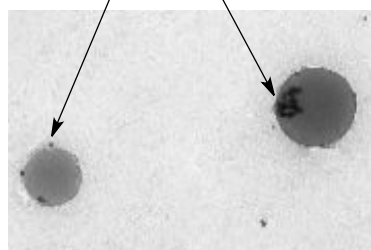
$R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ コオリゴマーまたは両末端にポリペンタフルオロスチレンブロックを有する ABA トリブロックコポリマー [PFS*m*-PEGPG-PFS*m*] 存在下における塩化パラジウムの還元反応により、含フッ素高分子/パラジウムナノコンポジットの調製を行なった (Scheme 2 参照)。得られた2種の異なる含フッ素ナノコンポジットコアにおいて、パラジウムナノ粒子の固定化を制御することができた (Fig. 2 参照)。 $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ コオリゴマーにおいては、コオリゴマーナノ粒子コア表面にパラジウムナノ粒子が固定化されるのに対して、PFS*m*-PEGPG-PFS*m* においては、パラジウムナノ粒子がコンポジットナノ粒子コア内に効率良く固定化されることがわかった。さらに、これら得られたパラジウムが固定化された含フッ素ナノコンポジットは、鈴木-宮浦クロスカップリング反応への触媒として応用できた。



Scheme 2

Fluorinated betaine-type cooligomeric nanocomposite

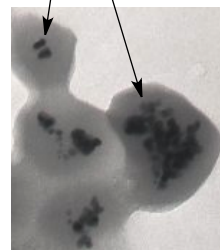
Immobilization of Pd nanoparticles onto the anocomposite cores



100 nm

Outer blocks of poly(2,3,4,5-pentafluorostyrene) - containing copolymeric nanocomposite

Immobilization of Pd nanoparticles inside the anocomposite cores



50 nm

Fig. 2 TEM images of $R_F-(AMPS)_x-(Ad-HAc)_y-R_F$ cooligomeric nanocomposite-immobilized palladium nanoparticles and PFS*m*-*b*-PEGPG-*b*-PFS*m* copolymeric nanocomposite-immobilized palladium nanoparticles in methanol.

[Ⅲ] メタノール中におけるフルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー/アセトンコンポジットの着色-脱色挙動⁷⁾

白色のフルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー [R_F -(AMPS) $_n$ - R_F] に低分子有機ゲスト分子として、代表的なケトン類であるアセトンに注目し、アセトンを直接添加させナノコンポジット化反応について検討を行なった。その結果、80 °Cに加熱させることにより、赤褐色のフルオロアルキル基 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー/アセトンコンポジットが調製できた。得られたコンポジットは、メタノール中において Fig. 3 に示すような着色-脱色の繰り返し特性を示すことが明らかになった。この着色-脱色挙動は、アセトンのアルドール反応およびレトアルドール反応に起因するを明確にさせた。また、対応するフルオロアルキル基を含まない 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー [$-(AMPS)_n$] においては、これらの挙動は観測されなかった。

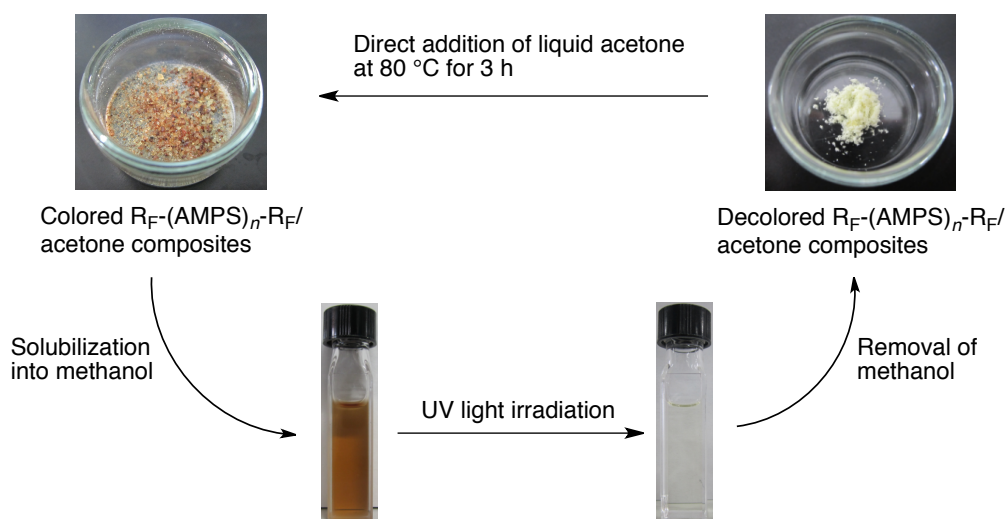
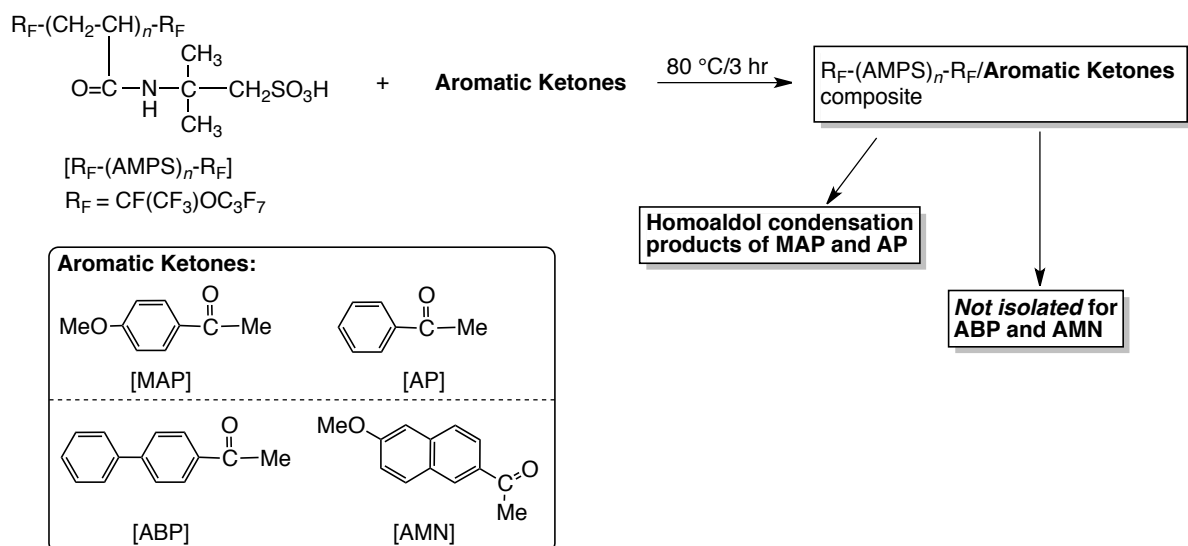


Fig. 3 Coloring-decoloring behavior of R_F -(AMPS) $_n$ - R_F /acetone composite possessing a good repeatability.

[Ⅳ] フルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマーゲルネットワークコア内における芳香族ケトン類のホモアルドール反応⁸⁾

フルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマーに種々の芳香族ケトン類を直接添加させ、加熱させることによりナノコンポジット化反応を行なった (Scheme 3 参照)。得られた R_F -(AMPS) $_n$ - R_F /芳香族ケトンコンポジットにおいて、4'-メトキシアセトフェノン (MAP) およびアセトフェノン (AP) を用いて調製されたコンポジット類においては、含フッ素オリゴマーナノ粒子コア内において、これら芳香族ケトン類のホモアルドール生成物が得られるのに対し、4-アセチルビフェニル (ABP) および 2-アセチル-6-メトキシナフタレン (AMN) においては、ホモアルドール生成物が得られないことがわかった。



Scheme 3

[参考文献]

- 1) a) H. Sawada, *Chem. Rev.*, **96**, 1779 - 1808 (1996);
 b) H. Sawada, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509 - 533 (2007);
 c) H. Sawada, *J. Fluorine Chem.*, **121**, 111 - 130 (2003);
 d) H. Sawada, *Polym. J.*, **39**, 637 - 650 (2007);
 e) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 - 65 (2012).
- 2) a) M. Mugisawa, K. Ohnishi, and H. Sawada, *Langmuir*, **23**, 5848 - 5851 (2007);
 b) M. Mugisawa and H. Sawada, *Langmuir*, **24**, 9215 - 9218 (2008).
- 3) D. L. Hunber, *Small*, **1**, 482 - 501 (2005).
- 4) N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 - 2483 (1995).
- 5) H. Sawada, T. Kijima, and M. Mugisawa, *Polym. J.*, **42**, 494 - 500 (2010).
- 6) T. Kijima, I. Javakhishvili, K. Jankova, S. Hvilsted, S. Kodama, M. Sugiya, and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 589 - 597 (2012).
- 7) T. Kijima, M. Nishida, H. Fukaya, M. Yoshida, and H. Sawada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2555 - 2564 (2013).
- 8) T. Kijima, M. Nishida, H. Fukaya, M. Yoshida, and H. Sawada, *Polym. Adv. Technol.*, DOI: 10.1002/pat.3229.