

学位論文審査結果の概要

氏名	角野栄作
学位論文審査委員氏名	主査 澤田英夫
	副査 岡崎雅明
	副査 阿部敏之
	副査 川上淳
	副査 北川文彦
論文題目	Development of perfluoro-oxaalkylene units-containing compounds: Application to preparation of silica nanocomposites with these fluorinated compounds (ペルフルオロ-オキサアルキレンユニット含有化合物の開発: これら含フッ素化合物を用いたシリカナノコンポジット類の調製への応用)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>当該学位論文は、(1) ペルフルオロ-オキサアルキレンユニット含有アクリル酸オリゴマー類の合成と性質および抗エイズアッセイへの応用、(2) ペルフルオロ-オキサアルキレンユニット含有 2-アクリロオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドおよび 2-(メタクリロオキシ)エタンスルホン酸オリゴマー類の合成と性質、(3) 種々の低分子有機化合物をカプセル化させた含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製と耐熱性材料および表面改質剤への応用、および (4) ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸/シリカナノコンポジットを用いた超撥油/超親水性表面の調製についてそれぞれ記載されている。特に、当該論文 (1) においてはペルフルオロ-オキサアルカンジアシッドフルオリドと過酸化水素との反応により、新規な含フッ素ポリメリックペルオキシド(P-FPO)の合成を行い、P-FPO を用いたオリゴマー主鎖への炭素-炭素結合によるフルオロアルキレンユニット (-R<sub>F</sub>-) の導入化法へと展開させた。本研究では、これらフルオロアルキレンユニットが炭素-炭素結合で直接導入されたオリゴマー類の界面特性を明確にさせ、さらにこれらオリゴマー類が抗エイズ活性を示すことを明らかにさせた。当該論文 (2) においては P-FPO と 2-アクリロオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドおよび 2-(メタクリロオキシ)エタンスルホン酸との反応により、新規なフルオロアルキレンユニット(-R<sub>F</sub>-) 含有カチオンおよびアニオン系オリゴマー類の合成を行った。さらに、これらオリゴマー類の界面特性を明確にさせ、スルホセグメントを有する含フッ素オリゴマー類においては抗エイズウイルス活性を、トリメチルアンモニウムセグメントを有する含フッ素オリゴマー類においては抗菌活性をそれぞれ示すことを明らかにさせた。当該論文(3)においては、ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサン酸とテトラエトキシシラン(TEOS) およびシリカナノ粒子のアルカリ性条件下におけるゾル/ゲル反応による、含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製および種々の低分子有機化合物がカプセル化された含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製がそれぞれ述べられている。これら一連のナノコンポジット類の耐熱性さらにはカプセル化された芳香族化合物の構造と耐熱性との関係についても、詳細に議論されている。特に、これらナノコンポジット類により改質されたガラス表面は超親水性および撥油性を示すことから、新しいタイプの表面処理剤への展開が大いに期待できる。当該論文 (4) においては、フルオロアルキレンユニット (-R<sub>F</sub>-) を有する有機</p>	

化合物として、ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸に注目し、新規な対応する含フッ素ジカルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製さらにはこれらナノコンポジットによる改質膜の作製について検討がなされている。特に、本研究ではこれらナノコンポジット類により改質されたガラス表面は、超撥油および超親水性を示すことを見いだした。このユニークな表面特性は、対応する含フッ素カルボン酸 ( $R_F$ -COOH)/シリカナノコンポジットでは見られない特性であり、この超撥油/超親水性を示す含フッ素ナノコンポジットはポリエステル不織布の表面改質へ応用でき、油/水分離膜への展開をも可能とさせた。

従来、フルオロアルキレンユニット( $-R_F$ )をオリゴマー主鎖に炭素-炭素結合により直接導入させる手法に関してはその報告が全くなされておらず、これら含フッ素オリゴマー類の界面特性さらには生理活性についても報告がなされていないことから、これら研究成果はそれぞれ高く評価できる。特に、フルオロアルキレンユニットが導入されたペルフルオロポリエーテルジカルボン酸/シリカナノコンポジット類が示す超撥油/超親水性機能の解明さらには水/油分離膜への応用展開に関する研究成果は、今後種々の分野へのプラクティカルな応用展開をも可能とさせるもので興味深い。さらに、当該学生の予備審査、本審査さらには公聴会における本研究成果に関するプレゼンテーション内容および口頭試問の結果は学位論文審査試験に合格するものと判断された。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- 1) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, and Y. Moriya, "Synthesis of a novel polymeric perfluoro-oxo-alkane diacyl peroxide. A convenient tool for the introduction of the perfluoro-oxa-alkylene unit" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143 - 144 (1994).
- 2) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Baba, T. Kira, S. Shigeta, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, and Y. Moriya, "Synthesis and surfactant properties of novel acrylic acid oligomers containing perfluoro-oxa-alkylene units: an approach to anti-human immunodeficiency virus type-1 agents", *J. Fluorine Chem.*, **74**, 21 - 26 (1995).
- 3) 沢田英夫, 角野栄作, 早川由夫, 富田敏夫, 馬場昌範, "ペルフルオロ-オキサ-アルキレンユニットを有する 2-アクリロキシエチルメチルアンモニウムクロリドおよび 2-(メタクリロキシ)エタンスルホン酸オリゴマー類の合成と性質", *材料技術*, **15**, 79 - 84 (1997).
- 4) E. Sumino, S. Ise, T. Saito, M. Nishida, T. Noguchi, and H. Sawada, "Preparation and properties of fluorinated carboxylic acid/silica nanocomposite-encapsulated low molecular weight compounds", *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 369 - 379 (2014).
- 5) E. Sumino, T. Saito, T. Noguchi, and H. Sawada, "Facile creation of superoleophobic and superhydrophilic surface by using perfluoropolyether dicarboxylic acid/silica nanocomposites", *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 345 - 352 (2015).