

論文審査結果の要旨

氏名 藤井 和子

本論文は8章からなり、第1章は序論、第2章は評価方法、第3章は層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体、第4章は層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム/シロキサン複合体、第5章は層状ケイ酸塩の官能基化、第6章は融点を示す層状アルキルシロキサン、第7章は層状アルキルアンモニウムシロキサン、第8章は総括、について述べられている。

第3章では、層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の新しい合成方法の検討と構造の解明を記述している。オクタデシルジメチル-(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド (以下、ODAC) に対し、Si、Mg、Li を混合し、複合体形成に必要な温度、時間組成比を決定した。X線回折法及び電子顕微鏡法により、合成された試料の試料の無機部分はスメクタイト類似の層状構造であることが示された。次に、固体高分解能 NMR により、有機部分 (オクタデシルジメチルアンモニウム基) 及び、無機部分の層間での有機部分の存在、さらに、Si-C 結合の存在を確認した。この結果、Si-C 共有結合を介して、無機/有機が複合化していること、複合化により層状ケイ酸塩の網目状ネットワークに欠陥が生じていることが示された。

第4章では、層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム/シロキサン複合体の合成と構造について述べている。合成方法は、組成比を除き、第4章で述べた方法と同様である。解析結果から、複合体はアルキルアンモニウムとスメクタイト類似構造が共有結合により複合化した部分と、ODAC のオリゴマー部分から成っていた。2つの異なる部分の長鎖アルキル鎖は互い違いに並び、規則性の高い一分子層を形成していた。この疎水性会合が、異なる2つの部分が組織化された要因であると考えられた。

第5章では、第3章での合成方法を応用して、官能基を持ついくつかの有機物 (4-メチルクマリン、プロピルトリメチルアンモニウム、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル、ピリジン、イソシアナート基) と層状ケイ酸塩の複合体を合成し、さらに、複合化による機能の変化から層状ケイ酸塩と有機物との相互作用を調べた。4-メチルクマリン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルを用いた系で層状構造が生成された。電子供与性の基を持つ有機物の方が層状ケイ酸塩との共有結合を介した複合化が容易である傾向が見られた。また、層状ケイ酸塩とクマリン発色団の相互作用により、電気的に中性な化学種のみならず陽性な化学種に起因する蛍光発光が観察された。

第6章では、融点を示す層状アルキルシロキサンの合成について述べている。アンモニア触媒を用い、長鎖アルキルトリアルコキシシランを 150℃で 1 日間反応させ、層状アルキルシロキサンを合成した。この層状アルキルシロキサンは熔融し、熔融は可逆であることが示した。この結果、層状珪酸塩層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の無機部分を Si-O-Si 架橋が比較的成長していないシロキサンシートに置き換えることにより、温度上昇に伴う長鎖アルキル鎖の運動により複合体全体の構造が崩壊し熔融することを実証した。

第7章では、層状アルキルアンモニウムシロキサンの合成と評価について述べている。第3、4、5章および本章の結果から、層状ケイ素化合物/有機物複合体では、合成温度が比較的高いとき、または立体障害があるとき、一分子層が形成され、さらに、無機部分に比較的高い密度で有機物が結合した場合に規則性が高い interdigitated な配列が形成されることを示した。

本学位論文は、無機/有機複合体の合成方法、無機-有機相互反応及び界面構造に関し、新たな知見を示している。これらは地球生命圏における粘土鉱物と有機物の相互作用の理解など、今後の関連分野の研究に寄与するところが大きいと認められる。この点において、本論文は高く評価され、審査委員全員で、博士（理学）の学位を授与するにふさわしいと判断された。

なお、本論文は、第3章の一部は林繁信氏との、第4章の一部は林繁信、小玉博志氏との、第5章の一部は林繁信氏との、第6章の一部は藤田武敏、井伊伸夫、小玉博志、北村健二、林繁信、山岸皓彦氏との、第7章の一部は林繁信氏との、それぞれ共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。