

氏名	わんだみん WANG DA MING
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第941号
学位授与の日付	令和元年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Development of Polymer-Based Materials Bearing Crown Ether Moieties for Metal Ion Binding (金属イオンとの結合のためのクラウンエーテル担持高分子材料の開発)
審査委員	(主査)准教授 田中知成 教授 小原仁実 教授 中 建介 准教授 麻生裕司

論文内容の要旨

本学位論文では、環状エーテル化合物である 24-クラウン-8-エーテルによるセシウムイオンの特異的相互作用を利用したセシウムイオンの選択的吸着および除去を目的として、**dibenzo-24-crown-8 ether (DB24C8)**担持モノマーを合成し、そのラジカル重合による **DB24C8** ポリマーおよびゲルの合成、ならびにセシウムイオン認識と除去能について述べた。

第一章 **General introduction** では、クラウンエーテルによるアルカリ金属イオンの認識がクラウンエーテルの環サイズとイオン直径に依存すること、およびクラウンエーテルを用いたセシウムイオン認識に関する既往の報告を紹介し、本研究の位置づけと目的について述べた。

第二章では、カテコールを原料として 7 工程で **DB24C8** 担持アクリルアミド誘導体を合成した後、合成した **DB24C8** 担持アクリルアミド誘導体をモノマーとした *N*-isopropylacrylamide (**NIPAM**)および **acrylamide (AAM)**との共重合により、側鎖に **DB24C8** を有するポリマーを合成した。合成したポリマー溶液に各種アルカリ金属イオンを添加すると、セシウムイオンを添加した場合、¹H NMR における **DB24C8** 由来のシグナルのシフトが顕著に観測されたことから、合成したポリマー側鎖の **DB24C8** がセシウムイオンを包接していることを確認した。このシグナルシフトはナトリウムイオンやカリウムイオン等、他のアルカリ金属イオン共存下においても観測されたことから、**DB24C8** がセシウムイオンを選択的に認識していることが確認された。さらに、合成した **polyNIPAM** 共重合体の水中での相転移温度は、セシウムイオンを添加した場合、高温側にシフトしたことから、**DB24C8** によるセシウムイオンの包接が 1:1 であることが示唆された。

第三章では、**DB24C8** 担持モノマーと **AAM** の共重合を架橋剤存在下で行い、**DB24C8** 担持ゲルを合成した。得られた **DB24C8** 担持ゲルによる水中からのセシウムイオンの除去試験を行った結果、**ppb** オーダーのセシウムイオンを約 70%除去できた。また、ナトリウムイオンおよびカリウムイオン共存下でもその機能を保持していることを確認した。

第四章では、キトサンへの **DB24C8** の導入を検討した。種々の反応条件を検討した結果、縮合剤を用いたカルボキシ基とアミノ基の縮合反応よりも、導入する **DB24C8** を活性エステル化した方がキトサンへの **DB24C8** 導入率が高い結果となることを確認した。

第五章 General conclusion では、本研究により得られた結論を述べた。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、環状エーテル化合物である 24-クラウン-8-エーテル誘導体の dibenzo-24-crown-8 ether (DB24C8)を用いて、DB24C8 担持ポリマーおよびゲルの合成、ならびに DB24C8 修飾キトサンの合成を行い、得られたポリマーおよびゲルのセシウムイオン認識と除去について述べられている。

カテコールを原料として 7 工程の化学合成によって DB24C8 担持アクリルアミド誘導体を合成し、これをモノマーとしたラジカル重合によって、側鎖に DB24C8 を有する直鎖状高分子を合成した。得られた DB24C8 担持ポリマーと各種アルカリ金属イオンの結合を $^1\text{H NMR}$ で観測される DB24C8 由来のプロトンシグナルのケミカルシフトによって評価することで、合成した DB24C8 担持ポリマーがセシウムイオンに結合することが示された。また、ナトリウムイオンやカリウムイオン共存下においても合成した DB24C8 担持ポリマーのセシウムイオンとの相互作用が観測されたことから、セシウムイオンへの選択性が高いことが示された。さらに、架橋剤存在下でのラジカル重合によって DB24C8 担持ゲルを合成し、得られた DB24C8 担持ゲルによる水中からのセシウムイオンの除去試験では、ppb オーダーのセシウムイオンを良好に除去できることが示された。これらの結果は、DB24C8 担持ポリマーおよびゲルのセシウムイオン吸着・除去の有用性を示しており、その価値は高い。また、キトサンへの DB24C8 の効率的な導入法を検討し、活性エステル化した DB24C8 誘導体を用いることが有効であることが示されたことは、DB24C8 による高分子修飾の知見として有用である。

以上の結果により、本学位論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的価値があると認められた。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする以下の論文にまとめられ、レフェリー制度の確立した国際的な学術誌に 2 報が掲載されている。いずれの論文においても二重投稿等の研究者倫理に反するような背徳行為のないことを確認した。

1. Da-Ming Wang, Yuji Aso, Hitomi Ohara, Tomonari Tanaka, “Synthesis and Characterization of Alkali Metal Ion-Binding Copolymers Bearing Dibenzo-24-crown-8 Ether Moieties”, *Polymers*, **2018**, *10*, 1095.
2. Da-Ming Wang, Tomonari Tanaka, Takashi Aoki, Yuji Aso, Hideaki Minami, Hitomi Ohara, “Synthesis of dibenzo-24-crown-8 conjugated chitosan with different amide bond coupling methods”, *Letters in Organic Chemistry*, **2018**, *15*, 214-220.

参考論文

1. Da-Ming Wang, Mamoru Matsushita, Hirotaka Mizuguchi, Yasuro Fuse, Yuji Aso, Hitomi Ohara, Tomonari Tanaka, “Polymer Gels Containing Dibenzo-24-Crown-8 Ether Moieties for Removing Cesium Ions from Aqueous Environment”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, submitted.