

氏 名	孟 起
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学 位 記 号 番 号	博理工甲第 1117 号
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 20 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	超薄分子組織化膜技術の新潮流 — “有機化無機ナノ粒子” と “高分子トポロジー化学” への展開 —
論 文 審 査 委 員	委員長 准 教 授 藤森 厚裕 委 員 教 授 松岡 浩司 委 員 准 教 授 本多善太郎 委 員 准 教 授 鈴木 美穂

論文の内容の要旨

1987 年、「「超分子化学」発展への貢献」に対して与えられたノーベル化学賞は、クラウンエーテルと金属イオンとの錯形成を示した、1967 年発刊の学術論文に向けての評価であった。その後、シクロデキストリン、カリックスアレーン、包接化合物、或いはドラッグ・デリバリーシステムの発展や、ロタキサン分子ネックレスなど、超分子化学は順調に発展し、2016 年には再び、カテナンを始めとする「分子マシン」にノーベル化学賞が与えられている。気 / 水界面の同一面内に分子を組織化させ、それが秩序正しく、層状に固体基板上に転写された Langmuir-Blodgett (LB) 膜は、広い意味では、こうした超分子化学の一分野である。本研究では、LB 膜研究の新展開として、先ず、ナノ粒子の表面に有機鎖を修飾し、無機ナノ粒子も配列・集積化・積層化可能にした「有機修飾無機ナノ粒子」の LB 膜研究について報告する。次に、現在の機能性高分子合成化学の新潮流である、トポロジカル高分子への適用について紹介する。即ち、構成成分が同一でも、環状・直鎖状・多環式・分岐式など、「かたち」の異なる高分子群が、“単層膜状態”で示す、構造や物性の違いに触れる。特に、好熱菌と言われる細菌の耐熱性を模して、加温下における、環状ポリマーと直鎖状ポリマーの秩序維持性について、精査を行った。

1. 有機化ナノダイヤモンド界面単粒子膜形成に資する汎用溶媒中へのナノ分散化技術の確立

石油化学分野における産業用途の一つに潤滑油がある。近年、潤滑油の物性を向上させるために、無機ナノ粒子を導入することで、単一成分では成しえない機能性を持たせることが可能である。しかし、無機ナノ粒子の多くが親水性であり、有機成分中での顕著な凝集特性を示し、良分散性のナノ複合体の創出が困難である。そこで本研究では、有機修飾により無機ナノ粒子を表面改質することで、有機 / 無機接触界面の濡れ性・親和性の向上を図った。即ち、得られた有機修飾無機ナノ粒子の溶液中分散挙動と、単粒子膜形成能の評価、並びに当該ナノ粒子による積層粒子層状組織体の創出について検討を実施した。試料は、無機ナノ粒子である、約 5 nm のナノダイヤモンド (ND) を用いた。有機修飾剤はオクタデシル鎖を二本有する四級アンモニウムカチオン (dimethyl dioctadecyl ammonium bromide (DDAB)) とオクタデシルホスホン酸 (octadecyl phosphonic acid (ODPA)) を用いて、既報¹⁾に従い、油 / 水界面を用いた表面改質法を行った。表面ゼータ電位の測定にて、反応前に比べ電気的中性に近いことから、表面修飾が進行したことが予想された。得ら

れた有機修飾 ND の有機溶媒中での分散粒子径を動的光散 (DLS) で評価した所、ナノ分散が達成され、分散粒子径は修飾鎖種に影響を受けることが分り、二鎖型修飾剤による改質が、最も小さい粒子径を齎した。また、これらの分散媒を 1/100 倍に希釈し、気 / 水界面に展開して、水面上単粒子膜挙動を表面圧 - 面積 (π -A) 等温曲線を測定した結果、圧縮速度依存性が見られた。即ち、圧縮速度を抑えることで、膜成長に違いが見られた。溶媒中で良分散 = 親油性なので、水面上では不安定 = 低速圧縮中には、再配列して安定配座になることが予想される。以上のことから、有機修飾無機ナノ粒子の溶媒中ナノ分散化能と、気 / 水界面場における単粒子膜形成能には、密接な関係性があると考えられる。

2. 高分子トポロジー “界面” 化学の提案

生態系において、多数の生物が直鎖状の脂質分子によって構成されている中、古細菌の一種である好熱菌は、環状の脂質分子によって構成されることで、超高温環境下での生存が可能であるが、こうした分子の「かたち」の違いがもたらす物性変化は、近年、分岐状・環状・多環状など様々な合成高分子において、その独特な形体差異に基づく物理的性質誘起であると認められつつある。分子のトポロジカルな構造を理解し、変化させることは、機能性増強を意図した新しい分子設計指針として提案できると考えられる。そこで、本研究ではタイプの異なる二種の直鎖状、並びに環状の両親媒性ブロック共重合体を用いて、気 / 水界面において二次元分子膜を形成し、極限超薄状態におけるこれらの配列秩序、メゾスコピック形態、ならびに耐熱物性について検討を行った。構成成分がブチルアクリレート / エチレンオキシドからなる AB 型直鎖状両親媒性コポリマー (*l*-BAEO)、両末端が疎水基の ABA 型直鎖状両親媒性コポリマー (*l*-BAEOBA)、および環状型両親媒性コポリマー (*c*-BAEO) を試料として用いた。水面上単分子膜挙動を検討するため、 π -A 等温曲線の測定を行った。この結果、いずれのポリマーも極めて類似した π -A 等温曲線を描いた。直鎖状ポリマーと比べると、環状ポリマーは気 / 水界面における形成可能な分子配座の選択肢が限られている。このため、直鎖状ポリマーが気 / 水界面において環状ポリマーに類似した配座を形成することにより、水面上挙動が酷似したと考えられる。次に、分子の「かたち」が、形成される単分子膜のメゾスコピックな表面形態にどのような影響を及ぼすかを検討するため、AFM を用いて形態比較を行った。*l*-BAEO と *c*-BAEO は、そのサイズは違えどいずれもドメイン状の表面形態を形成したのに対し、*l*-BAEOBA にのみ、ナノファイバー状に一次的に発達した表面形態が観察された。*l*-BAEOBA にのみ一次元成長が促進される原因は、両疎水鎖末端がともに空気側を向く *l*-BAEOBA の配座において、疎水鎖間の van der Waals 相互作用が働いたものと考えられる。即ちこれは、高分子トポロジー効果がもたらす形態変化であると言える。さらに、これらの累積膜に対する XRD による積層方向の配列秩序は、いずれのポリマー累積膜においても高度な周期構造の形成が確認された。加えて、昇温条件下での測定では、秩序構造の維持特性に変化が確認された。特に環状ポリマーの累積膜は、最も高い 110°C までその秩序性を維持した。一方で、AB 型直鎖状ポリマーは、50°C 以下でその秩序性が失われ、直鎖状と環状のポリマーでは、熱的物性に明瞭な違いが確認された。その要因は、直鎖状ポリマーが環状ポリマーと比べ末端基の自由度が高いため、分子運動が激しい高温度条件下でリング状配座からなる組織構造が崩壊しやすくなるのに対し、閉環された環状ポリマーは、分子運動が制限され、高温度条件下においても、その組織構造の秩序性を維持する能力が優れるのだと推察される。

論文の審査結果の要旨

孟 起 氏は、「有機化無機ナノ粒子と高分子トポロジー化学分野における超薄分子組織化膜技術の適用」に関する研究に取り組み、135 ページの学位論文にその内容をまとめている。

1932 年の I. Langmuir によるノーベル化学賞に端を発する、水面上単分子膜・Langmuir-Blodgett (LB) 膜の界面化学は、古典的な分野なれど、時代の流れの中で何度かは、熱狂的な注目を繰り返し受けた稀有な領域である。

1934 年の K. Blodgett による LB 膜技術の開発、1962 年の H. Kuhn による J 会合体色素 LB 膜を通じた光機能性薄膜の提案、2000 年前後の J. Kumaki による高分子の一分子鎖観察への適用、2018 年、K. Ariga による vortex LB 法の提案など、分野や目的を変えて、この技法は生き残り、可能性を広げてきた。

孟 起 氏はこの LB 膜技術の全盛時、埼玉大学もそこに関わった歴史に注目し、次世代につながる本技術の拡張を意図して、学位論文を執筆した。

6 章構成である当該論文は、すべて英語で執筆され、第 1 章 序論、第 2 章 実験方法、第 6 章 総括的結論を除く、3～5 章が実際の研究成果に相当し、各章が其々、1 つずつの査読付き研究論文の成果に対応している。

第 3 章と第 4 章では、無機ナノ粒子（粒子径 5 nm）の最外層表面を有機修飾鎖で改質することにより、気 / 水界面場に集積化可能になった、有機化無機ナノシートの研究に関し、まとめられている。

中でもここでは、ナノカーボン材の同素体である「ナノダイヤモンド」に焦点を当て、各種酸化物無機ナノ粒子や、カーボンナノチューブなどのナノ炭素群にもこの手法は適用可能であると述べている。

3 章では、界面化学的な wet process で構築されたナノダイヤモンド集積層からなる層状組織体の、高温下における秩序維持特性の革新向上について、触れている。

このことから高屈折率性・高熱伝導性を誇るナノダイヤモンドシートが、極薄のスクリーンやディスプレイ素材としても活用可能であることを述べている。

4 章では、有機修飾ナノダイヤモンドが、有機溶媒中にナノ分散可能になり、水面上単分子膜・Langmuir-Blodgett (LB) 膜の展開溶媒として活用可能になった側面を拡張し、これを潤滑剤応用するための、分散化技術について述べている。

ここでは更に有機溶剤中でのナノ分散化学動と界面単粒子膜の凝縮挙動との相関性についても、議論を深めている。

最後の第5章では、近年、高分子合成分野で、*JACS*, *Angewandte Chemie* 誌などの化学系のトップジャーナルをしばしば賑わせている、「高分子トポロジー化学」に対する、当該技術の活用について記している。

構成成分が同じで、分子量も同等だが、直鎖状・環状・分岐状・多環式などトポロジーの異なる高分子群の溶液中物性の差異が見出されて久しいが、その「単分子層」由来の特性差を議論した研究例がなく、当該のアプローチは新規の取り組みと言える。

結果として環状脂質の好熱菌と、直鎖状脂質で構成される生物の特性の差異にも合致した、高分子組織体の耐熱特性に関する新たな知見が得られている。

以上の研究成果は3報の投稿論文として別紙の業績リストのように報告された。

孟起氏の業績は投稿論文11報（3報が筆頭論文）、解説記事1件、学会発表24件（うち1件、自身による国際学会報告（ポスター発表））を記録している。

この他、23件の国内学会発表の内訳は、自身による発表11件、口頭発表7件、ポスター発表4件、に相当する。

以上の内容と、論文内容、そのボリュームなどから、当該論文は博士学位論文として相応しいクオリティーであると判断された。