

(様式 11)

平成 28 年 2 月 17 日

学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員 主査 大野 弘幸
副査 中村 暢文
副査 長澤 和夫
副査 川野 竜司
副査 一川 尚広
副査



学位申請者	生命工学専攻 平成 25 年度入学 学籍番号 13831205
	氏 名 松本 拓郎
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	Design and Synthesis of Self-Organizing Zwitterions and Their Functional Evaluation (自己組織性 zwitterion の設計・合成と機能評価)
論文審査要旨 (2000 字程度)	<p>Zwitterion は同一分子内にカチオンとアニオンを有する有機塩である。多くの zwitterion は室温で結晶状態で存在するが、特定の酸や塩を添加すると、系中のイオンペアの変化を經由して液体となる。Zwitterion 自体は電位勾配下で泳動しないため、これらの複合体は酸や塩のカチオンを選択的に輸送する高イオン密度な液体材料として注目を集めてきた。一方で本学位論文では、液体状態では実現困難な機能を zwitterion に付与するために、分子の自己組織化に着目した材料設計に取り組んでいる。具体的には、zwitterion を液晶性分子やブロック共重合体の一成分とすることで、系中に他のドメインと独立して共存させることを目的とし、これを達成するための分子設計指針、及び創出される機能に関する基礎知見を集積している。</p> <p>第 1 章では、イオン液体、及びイオン液体の誘導体として開発されてきた zwitterion についてまとめている。また、本論文に関連する知見として、イオン液体に自己組織化能を付与することで可能となる機能を記述し、本学位論文の目的と意義を述べている。</p> <p>第 2 章では、zwitterion にナノ相分離構造を発現させるために、液晶性を付与することを目指している。まず、長鎖アルキル基を有するピリジニウム型 zwitterion を合成し、偏</p>

光顕微鏡観察や X 線回折測定によって、これらの分子の自己組織化挙動を調べ、スメクチック相の発現を確認している。さらに得られた zwitterion の液晶相挙動は、酸や塩を添加することで制御できることを見出している。例えば、ピリジニウム型 zwitterion に LiBF_4 を等モル量添加するとスメクチック相が誘起されるが、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を等モル量添加すると双連続キュービック相が誘起されることを報告している。このような自己組織化挙動の変化は、酸や塩の添加に伴い系中にイオン液体様のイオンペアが形成されたことに起因すると考察している。続いて、双連続キュービック相を形成するサンプルについてイオン伝導度を評価し、zwitterion 基や酸が組織化するジャイロイド極小界面構造が 3 次元的なイオン伝導パスとして機能することを明らかにしている。

第 3 章では、ジェミニ型 zwitterion に液晶性を付与することで、ナノ相分離構造を発現させることに成功している。ジェミニ骨格を有するイミダゾリウム型 zwitterion に長鎖アルキル基を連結すると双連続キュービック相が誘起されることを見出している。また、得られた zwitterion の自己組織化挙動は酸の添加により変化することを見出している。例えば、単体では双連続キュービック相を形成する zwitterion に当モル量の $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ を添加するとカラムナー相が誘起されることを明らかにしている。一連の液晶サンプルのイオン伝導度を測定し、分子集合構造由来のイオン伝導性が観測されることを見出している。具体的には、zwitterion にカラムナー相を発現させることで異方的周期構造由来のイオン伝導性を、双連続キュービック相を発現させることで 3 次元周期構造由来のイオン伝導性を付与することに成功している。

第 4 章では高分子化 zwitterion をブロック共重合体に組み込み、他のポリマードメインと独立して共存させることを目的としている。これが達成されれば、zwitterion のイオン伝導特性に機械的強度のような相反する機能を付与できると提案し、高分子化 zwitterion にマイクロ相分離構造を発現させるために、zwitterion とスチレンを成分とするブロック共重合体を設計・合成している。ブロック共重合体を zwitterion の良溶媒である水と混合すると、スチレンドメインをコアに zwitterion ドメインをシェルに有するミセルが形成されることを見出している。このミセル分散溶液を基板上にキャスト、乾燥させることでコアシェル型ミセルが凝集したマイクロ相分離構造を発現させることに成功している。また、薄膜形成時にリチウム塩を添加すると、系中にイオン液体様のイオンペアが形成され、3 次元的に連続するシェルドメインがイオン伝導パスとして機能することを明らかにしている。さらに、リチウム塩存在下でのブロック共重合体のイオン伝導度は zwitterion ホモポリマーとほぼ一致することを見出している。示差走査熱量測定やラマン分光測定の結果も踏まえ、マイクロ相分離構造中においてポリスチレンドメインは zwitterion のイオン伝導性を阻害することなく、独立して共存していると結論付けている。

第 5 章では、得られた成果を要約し、その意義を述べている。これらの結果は、zwitterion/酸もしくは塩複合体に自己組織化能を付与することで、液体状態では実現困難な機能を創出できることを示しており、その意義は極めて高いと判断された。