

学 位 論 文 題 名

新規有機化合物の設計による表面制御

(Surface Control with New Designed Organic Compounds)

学位論文内容の要旨

材料、電子部品、化学、生物科学などの様々な分野において、基質、材料の表面を制御することは非常に重要であり、様々な試みがなされている。本研究は、新規に分子設計、合成した有機化合物を用い、生体材料及び金属材料の表界面を制御することにより、新たな機能、物性の発現を見出し、更には、これらの材料の実用性についても検討した。

新規有機化合物として、不揮発性、導電性、高耐熱性、不燃性などの特性から、現在、非常に興味を持たれているイオン液体に着目した。イオン液体とは 100 °C 以下の融点を持つアニオンとカチオンの有機イオン対から成る有機塩であり、特に室温でも液体で存在する塩を室温イオン液体と定義され、有機反応溶剤、燃料電池及び太陽電池の電解質、タンパク質のリフォールディング剤、ドラッグデリバリーなど、様々な応用が検討されている。しかしながら、現在、疎水性且つ反応性官能基を持たないイオン液体に関する検討が多数であり、高親水性、反応性官能基を持つイオン液体に関する物性、応用に関する報告例は、まだ少ない。本研究では、カチオンに反応性官能基の水酸基を持ち、立体的に小さく、柔軟な構造を持つイオン液体を新規に分子設計して、合成を行った。その構造は、ビタミン作用物質であるコリン ($\text{MeMeMeN}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH X}^-$) と類似した構造であり、生体に対して親和性が高いことが期待された。合成されたコリン様イオン液体 ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH X}^-$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3 = \text{Me or Et}$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{SO}_3, \text{BF}_4, \text{Br}$) の融点は、カチオン及びアニオンの構造に依存し、カチオンが非対称な構造でアニオンには立体的に嵩高く且つ π 電子の非局在化により負電荷密度が小さいメチルスルホン酸アニオン (CH_3SO_3^-) を組み合わせたイオン液体 ($\text{MeMeEtN}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH CH}_3\text{SO}_3^-$, $\text{MeEtEtN}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH CH}_3\text{SO}_3^-$) が、最も低融点化され、更に高水溶性、高浸透圧の物性を示した。浸透圧の数値から、それらのイオン液体は、水中ではほぼ全て電離した非常に特異的な物性を持つ、これまでにない有機塩であることを確認した。このコリン様イオン液体は、含水性バイオサンプルを用いた検討から、生体材料の細胞膜を溶解することなく透過して細胞内の水と置換した。また、サンプル表面に導電性を付与することにより、高真空下での電子顕微鏡観察において、含水性サンプルの前処理剤(固定化、可視化)として用いた場合、形状維持性が高い観察サンプルの作成が可能であり、有用性が高いことを見出した。

一方で、イオン液体は、凝固点降下、不揮発性等の特性から、熱媒体への利用が考えられている。しかしながら、腐食、防食の検討は経済性において必要不可欠であるが、腐食とイオン液体の官能基、分子サイズとの相関について系統的に検討した例はほとんどない。イオン液体におけるアニオン、カチオン中の媒体(水、金属)に対して親和性がある官能基の存在並びに立体的な大きさの腐食に対する影響を、熱媒体に関する JISK2234 に類する硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを含有するイオン液体 30% 水溶液の高濃度の条件で、銅、アルミ合金を用いて検証した。その結果、カチオン、アニオンの双方の末端に、媒体に対して親和性がある官能基を有し、立体的に小さなコリン様イオン液体が、金属表面に防食膜を形成して、良好な腐食抑制効果を

発現した。更に、そのコリン様液体は生分解性が高く、低環境負荷低腐食性の優れた熱媒体として利用が想定された。

ナノ金属はナノメートルサイズの金属粒子であり、比表面積増加の効果等による特異的な化学的、物理的物性から、材料、バイオなどの幅広い分野で注目されている材料である。特に、銀ナノ粒子は導電性材料、抗菌剤、触媒などで盛んに研究がなされている。一般に銀ナノ粒子は、保護剤としてPVPなどの高分子、長鎖アミン、チオールなどの化合物(保護剤)を用い、金属表面の金属と保護剤中の酸素、窒素、硫黄等のヘテロ元素が配位結合を形成することにより、金属粒子の凝集を抑制し、合成されている。金属ナノ粒子は、その粒径だけではなく、金属表面を保護する有機化合物が、金属ナノ粒子の機能に対して非常に大きな役割を果たすが、本研究では、新規有機保護剤を合成することにより、保護剤の炭素(ベンゼン環)と銀が、配位結合より結合が強い σ 結合を形成した、これまでにない水分散性銀ナノ粒子の創出を検討した。その結果、水中で新規に合成した保護剤 4-カルボキシルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩と硝酸銀を水素化ホウ素ナトリウムで同時に還元することにより、銀微粒子-疎水層(ベンゼン環)-親水層(カルボキシル基)の単分子膜からなる特異的な表面構造を持ち、水に対して安定に分散する σ 結合性銀ナノ粒子(Ag-Ph-COOH)が得られた。構造については、UV,TEM,XRD,XPSにて同定した。

本銀微粒子の応用検討として、抗菌剤、触媒への可能性について探索した。ブドウ球菌に対する抗菌性をハロー試験で確認したところ、粒子サイズ、水分散性効果によって高い抗菌性を示した。本微粒子は、金属表面に反応性が高いカルボキシル基を有し、アミノ基、水酸基等を持つ、例えば、天然系繊維などの基質に対して安定性が高い結合、担持が可能であり、優れた抗菌剤として期待される。一方、医薬、界面活性剤及びポリマーなどの分野で重要なニトリル化合物からのアミドへの水和反応に対する触媒活性について、経済性を踏まえて高価な貴金属ではなく比較的安価な銀で、更に本微粒子の水分散性を利用して、溶媒に有機溶剤ではなく水を用いた低環境負荷の条件で検討した。その結果、ニトリル化合物からカルボン酸化合物まで水和されることなく、選択的にビタミンBであるニコチン酸アミドなどのアミド化合物が得られた。また、他の銀ナノ粒子触媒より高い活性を示した。本銀ナノ粒子が水分散性にも関わらず、触媒活性点である銀表面が疎水層(ベンゼン環)からなる特異的な表界面により、水系の反応においても、疎水性ニトリル化合物が微粒子表面の疎水層へ集積したことにより触媒活性が向上したと考えている。

以上、新たに分子設計、合成した新規有機化合物によりバイオ～金属まで幅広い材料表面を高機能化して、現在、注目の材料であるイオン液体、金属ナノ粒子に関して、これまでにない特異的な化合物を創出した。更に、得られた材料の基礎的な物性、機能化のメカニズムをはじめ、その応用に関して検討した結果、特異的な表界面を持つこれらの化合物は興味深い物性を持ち、産業上、幅広く貢献できると期待している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	米澤	徹
副査	教授	大貫	惣明
副査	教授	荒井	正彦
副査	准教授	上田	幹人

学位論文題名

新規有機化合物の設計による表面制御

(Surface Control with New Designed Organic Compounds)

材料、電子部品、化学、生物科学などの様々な分野において、基質、材料の表面を制御することは重要であり、様々な試みがなされている。本研究では、下記に示すように、新規に分子設計、合成した有機化合物を用い、現在、注目されるイオン液体、金属ナノ粒子の生体材料ならびに金属材料の表界面制御、そして特異的な表界面において、興味深い新たな機能、物性を見出した。

(1) 高親水性、反応性官能基を持つイオン液体に関する物性、応用に関する報告例が少ない中、新規に合成したビタミン様作用物質であるコリンの構造と類似したイオン液体 ($R_1R_2R_3N^+(CH_2)_2OH X^-$, $R_1, R_2, R_3 = Me \text{ or } Et$, $X = CH_3SO_3, BF_4, Br$) は、その適切な分子設計により、高水溶性かつ高浸透圧の物性をもつことを示した。浸透圧の数値から、メチルスルホン酸からなるコリン様イオン液体は、水中ではほぼ全て電離する非常に特異的な物性を持つこれまでにない有機塩であることを明らかにした。

(2) 一般的な四級アンモニウム塩型の界面活性剤は細胞膜を溶解するのに対して、本研究で合成したコリン様イオン液体は、含水性バイオサンプルを用いた検討から、生体材料の細胞膜を溶解せず、細胞膜を透過することを見出した。更に、コリン様イオン液体は、細胞内の水と置換し、サンプル表面に導電性を付与することにより、含水性サンプルの高真空下における電子顕微鏡観察の前処理剤(固定化、可視化)として形状維持性能に優れ、有用性が高いことを見出した。

(3) イオン液体のアニオン、カチオン中の水及び金属の媒体に対する親和性官能基の存在ならびに立体的な大きさの腐食に対する影響を、熱媒体に関する JISK2234 に類する硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを含有するイオン液体 30% 水溶液の高濃度の条件で、銅、アルミ合金を用いて検証した。その結果、カチオンに水酸基をもつコリン様イオン液体の中で、アニオン末端に金属、水に親和性がある水酸基を持つグリコール酸アニオン ($HOCH_2COO^-$) が良好な結果を示し、カチオン、アニオンの双方の末端に基質に対して親和性がある官能基を有し、立体的に小さなイオン液体が、金属表面に密な分子膜の形成により防食効果が発現することを明らかにし、低腐食性熱媒体としての利用を提案した。

以上、イオン液体に関しては、特異的な物性をもつイオン液体を創出し、上記用途への検討を通じて、イオン液体のバイオ、金属材料に対する表面制御について系統的に示した。

(4) 金属ナノ粒子は、その粒径だけではなく、金属表面を保護する有機化合物が金属ナノ粒子の機能を制御するが、本研究では、新規有機保護剤を合成することにより、保護剤の炭素(ベンゼン環)

と銀が、配位結合より結合が強い σ 結合を形成した水分散性銀ナノ粒子の創出を目指した。新規に合成した保護剤 4-カルボキシルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩と硝酸銀を水中で水酸化ホウ素ナトリウムを用いて同時に還元することにより、これまでにない銀ナノ粒子-疎水層(ベンゼン環)-親水層(カルボキシル基)の単分子膜からなる特異的な表界面構造を持ち、水に対して安定に分散する σ 結合性銀ナノ粒子(Ag-Ph-COOH)を得た。合成された銀ナノ粒子のブドウ球菌に対する抗菌性についてハロー試験で評価した結果、その粒子サイズ、水分散性の効果により良好な抗菌性を示した。本銀ナノ粒子は、金属表面に反応性が高いカルボキシル基を有し、アミノ基、水酸基を持つ、例えば、天然系繊維などの基質に対して安定な結合、担持が可能であり、耐久性に優れた抗菌剤として期待される。

(5) 医薬、界面活性剤及びポリマーなどの分野で重要なニトリル化合物からのアミドへの選択的水和反応に対する σ 結合性銀ナノ粒子の触媒活性を検討した結果、他の銀ナノ粒子触媒より高い触媒活性を示した。その銀微粒子は水分散性にも関わらず、触媒活性点である銀表面が疎水層(ベンゼン環)で覆われた特異的な表界面により、水系の反応においても疎水性ニトリル化合物がナノ粒子表面の疎水層に集積して触媒活性を高めたことを示した。また、同様な方法で合成した水分散性のパラジウムナノ粒子についても水中での鈴木-宮浦カップリング反応に適用性が高いことを明らかにし、金属ナノ粒子触媒における表界面の重要性を示した。

これを要するに、著者は、新たに分子設計、合成した有機化合物によりバイオ～金属まで幅広い材料表面を高機能化させることを目的に、現在、注目されるイオン液体、金属ナノ粒子に関して、これまでにない特性を持つ化合物を創出し、その応用検討を通じて特異的な表界面への作用機構を明らかとした。これまでにない新たな物性、特異的な表界面で構成されるこれらの化合物は、産業上において幅広く貢献できるものと考えている。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。