

氏 名	田 中 宏 和
-----	---------

(論文内容の要旨)

本論文は、重合反応、酸化還元反応など種々の化学反応の過程で起こる反応生成物の自己組織化現象および自己組織化構造を、主として小角散乱法により実時間・その場観察することにより、その構造形成過程を解明することを目的としている。これにより、化学反応が反応生成物の自己組織化に及ぼす影響と、逆に自己組織化構造形成が反応速度や反応機構といった化学反応の性質に及ぼす影響の両者を考察している。本論文は、反応生成物が形成する自己組織化構造を特異な化学反応場と捉え、そのような反応場の存在下における化学反応を考察するという点で従来の化学反応の解釈にはない新しい視点を提唱するものであり、序章一章と本章六章から構成される。

第一章は序論であり、化学反応の進行に伴って起こる反応生成物の自己組織化とその結果形成された自己組織化構造が、反応機構などの化学反応の性質だけでなく、立体規則性などの反応生成物の分子構造、さらには延伸性や機械強度といった生成物の物理的性質にも強く影響することを示し、その重要性を説明している。また自己組織化構造の空間階層性に注目し、ある空間スケールで形成される構造が別の空間スケールにおける構造形成に影響すること、及び各空間スケールで形成される構造のいずれもが反応生成物の物理的性質に影響を及ぼすことを説明している。以上の背景を踏まえ、空間階層性を含めて、化学反応に誘起された自己組織化過程を「その場、実時間で」追跡することが反応生成物の物性理解にも繋がる重要な試みであることを強調している。その試みを達成する手段の一つとして小角散乱法があり、空間分解能、時間分解能などの特徴から考えて、本研究に不可欠かつ最適な手法であることを説明している。

第二章では、化学反応の例として酵素触媒重合によるセルロースの人工合成を取り扱っている。酵素触媒重合により生成するセルロース分子の自己組織化過程と、その結果形成された自己組織化構造が示す空間階層性を、超小角散乱、小角散乱、広角回折という種々の散乱法と、走査型電子顕微鏡観察を組み合わせることに成功している。この自己組織化過程に関しては、小角散乱法により以下の事柄を初めて見出した。重合初期過程で酵素触媒分子が直径100マイクロメートル以上の球状会合体を形成すること、この会合体を反応場として重合反応が進行する結果、生成したセルロース分子群が酵素会合体の表面を覆う特徴的な自己組織化構造を形成すること、また、この自己組織化構造が表面フラクタル構造を形成し、そのフラクタル性が30ナノメートルから30マイクロメートルにわたる極めて広い空間スケールで成立することなどである。また、セルロース分子が形成する特徴的な自己組織化構造の存在を考慮に入れて酵素重合反応を考察することで、現在課題となっている人工合成で得られるセルロースの低分子量性を解決する方策として、圧力印加によりセルロース分子の溶媒への溶解性を向上させることを提唱するに至っている。

第三章では、第二章で観察した合成セルロースの自己組織化構造形成過程を、モンテカルロシミュレーションにより理論的に再現する試みを取り扱っている。セルロース分子を円柱状粒子として取り扱い、酵素会合体表面とセルロース分子との間に引力的相互作用が働くという仮定に基づき、セルロース分子の自己組織化過程を拡散律速凝集モデルによりシミュレーションしている。その結果、第二章で実験的に観察された表面フラクタル性を持つセルロース分子の組織化構造を再現することに成功している。この試みは本系のみならず、化学反応に伴って起こる反応生成物の自己組織化過程に適用可能であると考えられ、高分子材料の高次構造設計指針を与える一手法となりうることを示している。

第四章では、規則的分岐構造を持つ分子である第一世代ポリアミドアミン dendrimer の存在下、酢酸パラジウムをメタノール/ジメチルホルムアミド混合溶媒中で還元することにより形成されるパラジウムナノ粒子の生成過程を化学反応の題材として取り扱っている。小角中性子散乱法、小角 X 線散乱法という 2 種類の散乱法を組み合わせそれぞれ単独では観測困難な空間スケールを補完するという新しい手法により、酢酸パラジウムと dendrimer の自己組織化過程、及びパラジウムナノ粒子の生成過程を実時間・その場観察することに初めて成功している。その結果、(1) 反応溶液中で、酢酸パラジウムを架橋剤として dendrimer 分子が凝集し、直径約 60 ナノメートルの球状自己組織化構造を形成すること、(2) 球状自己組織化構造の内部で、酢酸パラジウムが還元され、直径約 5 ナノメートルのパラジウムナノ粒子が生成すること、(3) ナノ粒子生成過程において、球状自己組織化構造のサイズ、分散状態などはほとんど変化しないことが明らかになった。酢酸パラジウムを介して dendrimer が球状自己組織化構造を形成した要因は、(1) 酢酸パラジウムが dendrimer に比べて大過剰に存在した点、(2) 非水系溶媒を用いた点、及び(3) 水素化ホウ素ナトリウムなどの強い還元剤を用いなかった点にあることを見出した。これらは従来研究で用いられる反応条件とは全く異なるものであり、このことがパラジウムナノ粒子/dendrimer 分子複合体の特異的自己組織化構造を発現する鍵であるとの考察を展開している。

第五章では、第四章で取り扱った自己組織化構造中におけるパラジウムナノ粒子のサイズ、分散状態をさらに精密に制御する方法を紹介している。第四章で解明した、酢酸パラジウムと dendrimer の自己組織化過程およびパラジウムナノ粒子の生成過程に影響を及ぼす因子の知見を活用し、特にポリアミドアミン dendrimer の世代数およびその濃度に注目した。これらのパラメーターを制御することにより、酢酸パラジウムと dendrimer の間に働く相互作用の制御が可能となり、その結果、自己組織化過程を自在に制御できるとの発想に基づき反応条件の検討を行い、dendrimer の世代数とその濃度の制御によってパラジウムナノ粒子のサイズ、分散状態を制御できることを見出している。すなわち、(1) dendrimer の世代数を増加させると、自己組織化構造のサイズが減少し数密度が増加するとともに自己組織化構造内で生成するパラジウムナノ粒子のサイズが増加すること、(2) dendrimer の濃度を高くすると、自己組織化構造のサイズは変わらず数密度が減少するとともに自己組織化構造内で生成するパラジウムナノ粒子のサイズが増加すること、(3) さらに dendrimer の濃度を高くすると、dendrimer 分子は凝集せずに分子分散し、一分子で酢酸パラジウムの還元反応の反応場として機能することを見出した。

第六章では、重水素化ベンゼンを溶媒として、スチレンとイソプレンをリビングアニオン共重合することによりイソプレン-スチレンブロック共重合体を合成する例を紹介している。ブロック共重合体の合成過程で形成される自己組織化過程を、小角中性子散乱法、サイズ排除クロマトグラフィー、核磁気共鳴法、紫外可視分光法という 4 種類の時間分解測定を組み合わせ実時間・その場観察することに成功している。これによりリビングアニオン高分子鎖の活性末端の化学種の同定を始め、一本のリビングアニオン高分子鎖の形態、さらには複数のリビングアニオン高分子鎖の会合体という、三つの異なる空間スケールで形成される階層構造の時間発展を追跡することに成功している。重合過程におけるリビングアニオン高分子鎖会合体の構造変化と反応速度変化、活性末端の変化を組み合わせ考察することにより、リビングアニオン高分子鎖会合体の会合数が反応速度に深く関与する可能性を見出している。

第七章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏 名	田 中 宏 和
-----	---------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、種々の化学反応に伴って起こる反応生成物の自己組織化過程および自己組織化構造を、主として小角散乱法によりその場観察することで、反応生成物の自己組織化構造が化学反応に及ぼす影響を考察するという、化学反応の理解における新しい視点の重要性を提唱するものであり、得られた主な結果は以下の通りである。

1. 酵素触媒重合によるセルロースの人工合成を取り扱い、重合に伴うセルロース分子の自己組織化過程と自己組織化構造の空間階層性の解明に成功している。重合初期に酵素分子が直径100マイクロメートル以上の球状会合体を形成し、この会合体を反応場として重合が進行し、セルロース分子が酵素会合体の表面を覆った自己組織化構造を形成することを見出している。また、この自己組織化構造が表面フラクタル構造を形成し、そのフラクタル性が30ナノメートルから30マイクロメートルにわたる広い空間スケールで成立することを見出している。このように表面に特異な凹凸構造をもつ高分子粒子は超撥水性材料への応用が期待でき、工学的観点から見てもこの研究の意義および波及効果は極めて高い。

2. ポリアミドアミンデンドリマーの存在下、酢酸パラジウムをメタノール/*N,N*-ジメチルホルムアミド混合溶媒中で還元する際のパラジウムナノ粒子とデンドリマーとの複合体の生成過程を、小角中性子散乱法、小角X線散乱法の二つの手法で観察することにより、その形成機構の解明に成功している。酢酸パラジウムとデンドリマー分子が共に凝集して形成する直径約60ナノメートルの球状の自己組織化凝集構造の内部で酢酸パラジウムが徐々に還元され、パラジウムナノ粒子が生成することを明らかにしている。酢酸パラジウムとデンドリマーが球状自己組織化構造を形成する要因は、(1)酢酸パラジウムがデンドリマーに比べて大過剰存在した点、(2)非水系溶媒を用いた点、及び(3)水素化ホウ素ナトリウムなどの強い還元剤を用いなかった点にあることを見出した。また酢酸パラジウムとデンドリマーが形成する球状構造が、デンドリマーの世代数およびその濃度によって自在に制御できることも示している。金属ナノ粒子組織体の精密制御を可能とするこの手法は、水素吸蔵材料等への応用の可能性もあり、本研究の工学的価値は高い。

3. 非極性溶媒中でのイソプレンとスチレンのリビングアニオン共重合によるブロック共重合体の合成反応を取り扱い、重合過程で鎖状高分子のリビングアニオンが形成する星形会合体の会合数の時間変化を、小角中性子散乱法、サイズ排除クロマトグラフィー、核磁気共鳴法、紫外可視分光法の4種類の時間分解測定法により評価することに成功している。その結果、高分子鎖の活性末端の化学種が会合数に大きく影響すること、及び会合数が重合反応速度など反応の特性に大きく影響すること、さらには会合数の変化が分子量分布など生成高分子の特性にも影響を与える可能性があることを明らかにしている。さらに、生成高分子の自己組織化が化学反応の特性に影響するという問題提起をしており、高分子合成分野への波及効果が期待される。

以上、本論文は種々の化学反応に誘起された生成物の自己組織化過程とその構造をその場観察により解明することに成功している。また、得られた知見は自己組織化構造制御による高分子材料の機能制御の可能性を示すものであり、工学的にも貢献するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。また平成20年11月13日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。