



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Control of Nanoparticle Self-Assembly in Water by Rational Surface Design [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	飯田, 良
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13230号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69927
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryo_Iida_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 飯 田 良

学 位 論 文 題 名

Control of Nanoparticle Self-Assembly in Water by Rational Surface Design (合理的な表面デザインによる水中でのナノ粒子自己集合化の制御)

金属ナノ粒子はバルクの状態とは異なる光学的・磁氣的・化学的機能を有する。また、金属ナノ粒子は集合化することにより、バルクの状態とも個別の粒子とも異なる機能が発現する。金属ナノ粒子集合体の機能はその構造に強く依存するため、構造制御が重要であることから、集合状態と分散状態を環境変化（刺激）に応じて制御することができれば、機能の動的な制御が可能と考えられる。近年では集合化した構造体をさらに集合化させた高次構造体、すなわち階層構造を構築することによって、より高機能なナノ粒子集合体の作製が注目されている。しかし階層構造の報告例は少なく、その動的な構造制御については十分に検討されていない。望みの集合体構造や刺激応答性を有するナノ粒子集合体を作製するには、粒子間相互作用の時間的および空間的な制御が求められる。そのため、リガンド分子を用いた表面修飾による表面設計が重要となる。本研究では、ビルディングブロックとして形状や粒径の制御が容易な金ナノ粒子を用い、リガンド分子で表面修飾した粒子間の相互作用を制御する方法について検討し、ナノ粒子集合体構造の制御および階層構造の作製、ならびに動的な自己集合化の制御を目指した。

第 1 章ではビルディングブロックとしての金属ナノ粒子の性質、それらの集合化に関する先行研究の紹介、ナノ粒子集合体の構造制御に必要な表面デザインについて言及した。

第 2 章では、異方的な粒子間相互作用を誘起するため、半球ごとに異なる性質を有する粒子（ヤヌス粒子）の作製とその自己集合化挙動について検討した（図 1）。ヤヌス金ナノ粒子作製のために、金ナノ粒子表面における **self-assembled monolayer** の相分離に着目し、アルキル鎖長の異なるリガンド分子を作製して、疎水性相互作用による相分離を誘起し、ヤヌス金ナノ粒子（直径 5 nm）を作製した。ヤヌス金ナノ粒子と、相分離せずに

2 種類の分子がランダムに近い状態で配置している金ナノ粒子の集合化挙動を比較したところ、ヤヌス金ナノ粒子は 100 nm 程度の安定に分散した集合体を形成したのに対し、後者は 500 nm を超える集合体となり凝集、沈殿した。ヤヌス金ナノ粒子は、界面活性剤が外側に親水基を向けてミセルを形成するように、親水面を外側に向けた集合体を形成したためであると考えられる。この結果は、ナノ粒子表面でのリガンド分子の配置が集合体の構造制御に重要であることを示している。

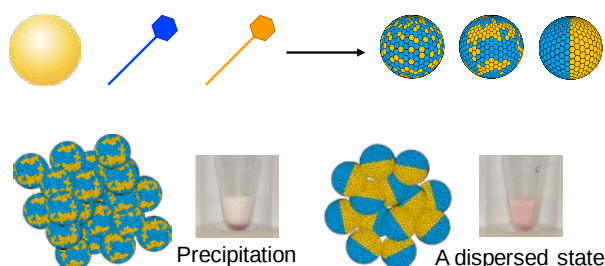


図 1. ヤヌス金ナノ粒子の作製とその自己集合化

第3章では、集合状態の動的な制御を目指して、温度応答性球状金ナノ粒子を作製した（図2）。様々なアルキルヘッドを持つヘキサエチレングリコール（HEG）誘導体

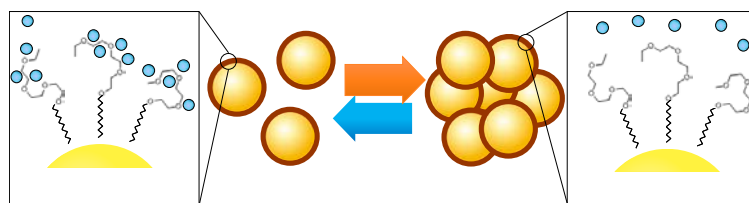


図2. 球状金ナノ粒子の温度応答性自己集合化

($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{R}$, R :アルキル基)を新規合成し、金ナノ粒子表面に被覆することで、温度応答性球状金ナノ粒子を作製した。エチル、イソプロピル、プロピル基を持つ HEG 誘導体被覆金ナノ粒子（直径 5 nm）は加熱に伴う脱水和によって、それぞれ 56、33、19°C で集合化した。集合化が起こる温度（ T_A ）はアルキル基の構造に強く依存することが分かった。加熱過程で形成された集合体は、冷却により再び分散状態に戻る可逆性を有していた。異なる粒径の金ナノ粒子（直径 3、5、10 nm）にエチル基を有する HEG 誘導体を修飾して T_A を調べた結果、それぞれ 67、56、39°C であった。同じリガンド分子で表面を修飾したにもかかわらず、 T_A は粒径が大きくなるほど低下した。これは、粒径の増加とともに曲率が低下してリガンド分子中の HEG 部位の自由体積が小さくなり、自由度が制限された結果、脱水和が起こる温度が低下したためと考えられる。このことから、ナノ粒子表面で HEG 誘導体が脱水和する温度は分子の化学的な組成だけでなく、自由体積にも依存することを明らかにした。これは動的な集合化制御のために表面をデザインしていくうえで重要な設計指針と言える。

第4章では、階層構造を有するロッド状金ナノ粒子（金ナノロッド）集合体の作製を行った（図3）。金ナノロッドのエッジ部は曲率が高く、サイド部は曲率がより低い。そのため、サイド部の HEG 部位の自由体積はエッジ部より小さくなり、低い温度で脱水和することが予想される。エチル基を有する HEG 誘導体で被覆された金ナノロッド（長軸 33 nm

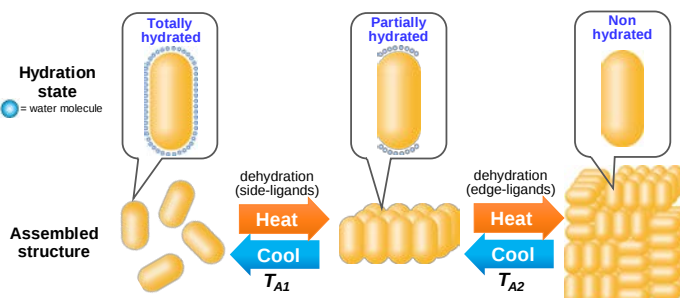


図3. 一種類のリガンド分子で被覆された金ナノロッドの二段階自己集合化

×短軸 14 nm) は、30°C で長軸側同士が相互作用することにより円板形状のサイド・バイ・サイド集合体（流体力学的直径：約 100 nm）を形成した。これは、加熱によってサイド部のリガンド分子が脱水和したことを示している。さらに、40°C 以上に加熱すると、エッジ部のリガンド分子も脱水和することで、サイド・バイ・サイド集合体をユニットとしたより大きな集合体（約 500 nm）が階層構造として形成された。すなわち、単一の HEG 誘導体で被覆された金ナノロッドは二つの集合化温度（ T_{A1} および T_{A2} ）を持ち、温度に応じて異なる集合体構造を形成した。冷却すると 30°C で再びサイド・バイ・サイド集合体を形成し、更なる冷却で分散状態に戻り、階層構造の集合体形成と脱集合を動的に制御できた。曲率の差異に由来するリガンド分子の脱水和温度の違いに着目することで、一種類のリガンド分子によるシンプルな表面修飾で、可逆的な二段階自己集合化による階層構造の構築に成功した。異方性ナノ粒子の曲率に着眼することは多段階の集合化による階層構造作製のための表面設計の指針になると期待される。

第5章では、第2章から第4章までの本学位論文における総括を行った。

以上により、ナノ粒子の表面設計を通した様々な自己集合化の制御方法について提案した。本研究の成果は今後の洗練されたナノ粒子自己集合化のための指針となるものである。