博士（理学）　饗　場　　聡

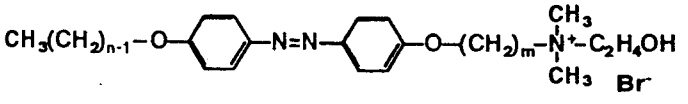
学位論文題名

二次元分子集合体の分子設計に関する研究

学位論文内容の要旨

二分子膜は、疎水性アルキル鎖長と親水基を合わせ持った両親媒性化合物が水中で自己会合して形成した二次元の分子集合体である。二分子膜水溶液は、固体基板上に塗布乾燥することでフィルムとして固定することができる。固定化フィルムは、多様な官能基を有する二分子膜から作製でき、近年新たな機能性材料として注目されている。固定化フィルムを機能性材料に用いるには、フィルム中の分子配向や分子配列の制御が必要不可欠である。

フィルムの会合構造と化学構造の相関性が明らかとなれば、化学構造を分子設計することで目的の分子配向を持った固定化フィルムを作製できる。これは、二次元の擬結晶系における"クリスタルエンジニアリング"の初めての例となる。加えて固定化フィルムでの相関性は、固定化フィルム以外に単結晶構造の予測や、二分子膜水溶液の会合構造やLangmuir-Blodgett（LB）膜のフィルム構造のデザインにも使えると考えられ非常に意義深い。



CnAzoCmN +

アゾベンゼン発色団を有する一本鎖の両親媒性分子（CnAzoCmN⁺）は、水中で自己会合し二分子膜を形成する。アゾベンゼン二分子膜はこれまでに、会合体中のアゾベンゼン発色団の配向状態が吸収スペクトルに反映され、アルキル鎖長（n，m）をかえると吸収スペクトルは変化することが見いだされている。アゾベンゼン二分子膜の会合構造は、分子のアルキル鎖長（n，m）と相関性があると予想される。アゾベンゼン二分子膜固定化フィルムは、分光学特性から発色団の配向状態を知ることができる。加えて固定化フィルムのX線回折測定とあわせると、固定化フィルムの会合構造を明らかにすることができる。幾つかのCnAzoCmN⁺の単結晶は、X線構造解析により結晶構造が明らかにされている。単結晶構造からフィルム構造を裏付けることができる。

そこで本研究は、アゾベンゼン二分子膜固定化フィルムを用いて、二分子膜の会合構造と化学構造、特にアルキル鎖長（n，m）の相関性を明らかにすることを目的とした。また電子供与体と電子受容体の分子配列が形成に重要な電荷移動錯体に注目し、会合構造と化学構造の相関性に基に電荷移動錯体を有する二分子膜を作製した。本論文は以下の内容によって構成されている。

第二章では、系統的に疎水部のアルキル鎖長（n，m）を変えた43種の一本鎖型二分子膜形成化合物（CnAzoCmN⁺）を合成し、その二分子膜固定化フィルムの分光学特性とX線回折測定の結果からフィルムの会合構造を検討した。フィルムの会合構造は、特徴のある六つの会合構造を与えた（図1：モデルⅠ～Ⅵ）。フィルムの基本構造は、入れ子構造（モデルⅠ，Ⅰ'，

Ⅱ）と傾いた二分子膜構造（モデルⅤ，Ⅵ）であった。また会合構造とアルキル鎖長（ｎ，ｍ）の間に相関性が認められた。

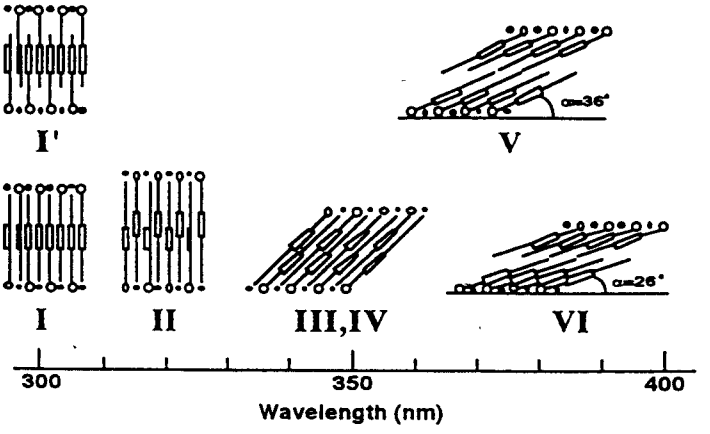
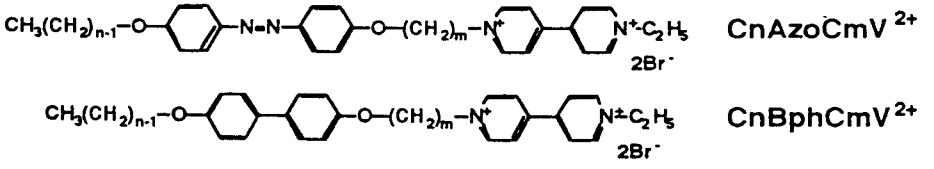


図１　固定化二分子膜のフィルム構造の模式的モデル

傾いた二分子膜（モデルⅥ）は、アゾベンゼンの親水基が非常に接近した構造である。アゾベンゼンを電子供与体のビフェニルに親水基を電子受容性のビオロゲンにかえた膜形成化合物（CnBphCmV^{2+}）の場合、傾いた二分子膜構造では電荷移動相互作用することができると考えられる。傾いた二分子膜構造を形成するように分子設計し二分子膜を作製すると、構造予測どおりに電荷移動錯体を形成することができた。



第三章では、二章で明らかにされた特異な空間を有する二分子膜構造（モデルⅠ'）を確認するために、アゾベンゼン二分子膜／アルキルスルホン酸ナトリウム固定化フィルムの分光学特性とＸ線回折測定を行った。特異な空間を持たない二分子膜では、アルキルスルホン酸ナトリウムは二分子膜内に取り込まれない。一方、モデルⅠ'の二分子膜では、特異な空間にアルキルスルホン酸ナトリウムが取り込まれて固定化され、特異な空間の存在を間接的に確認することができた。

第四章では、電子受容性のビオロゲン基を有するアゾベンゼン二分子膜（CnAzoCmV^{2+}）と種々のアニオン性電子供与体との電荷移動錯体の形成を検討した。CnAzoCmV^{2+}二分子膜は、会合構造と化学構造の相関性から二つの異なった会合構造をすることができる。CnAzoCmV^{2+}の会合特性の違いは、錯体の形成に影響を与えると予想される。実際に異なる会合構造では、電子供与体との電荷移動相互作用に違いが見られた。傾いた二分子膜構造では、二分子膜表面に電子供与体が吸着して電荷移動相互作用が起きた。入れ子構造では、電子供与体が二分子膜表面のビオロゲン配列に挿入されて電荷移動相互作用が行われた。それ故、電子供与体の形状が、錯体形成に大きな影響を与えた。ビオロゲンと同じサイズの電子供与体の場合は、会合構造を維持したまま錯体形成が行われた。一方、電子供与体が少しでも大きくなると、会合構造を乱して錯体を形成した。

本研究において明らかにされた二分子膜の会合構造と化学構造の相関性は、二分子膜以外のLangmuir-Blodgett（ＬＢ）膜など膜形成化合物が作る全ての分子集合体にも応用することができると思われ非常に重要な知見である。また分子構造を決めることで会合構造を予測できることは、従来の大量の化合物を合成し二分子膜を作製して目的の会合構造の二分子膜を得る方法から、より短時間で簡単に目的のものを見つけだすことができ、二分子膜を用いた機能性材料への応用に新たな展開方法を示し非常に意義深いものである。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　下　村　政　嗣
副　査　教　授　魚　崎　浩　平
副　査　教　授　喜多村　　昇

学位論文題名

二次元分子集合体の分子設計に関する研究

二分子膜は、生体膜に見られるように両親媒性化合物が自発的に会合した二次元分子集合体であり、LB膜や単分子膜とならんで分子素子の実現化を担う材料として注目されている。

本論文は、アゾベンゼン発色団を有する二分子膜を作製し分子構造と二分子膜構造の相関性を明らかにした研究で、新たな分子機能材料の分子設計指針を明かにしたものである。疎水部分にアゾベンゼン発色団を含む長鎖アルキルアンモニウム塩は、水中で自発的に会合し二分子膜を形成することが知られている。二分子膜中におけるアゾベンゼン発色団の吸収スペクトルはアルキル鎖長に依存して様々に変化し、いくつかの化合物に関しては単結晶構造解析がなされ、発色団の配向と吸収スペクトルの間には何らかの相関性があるものと考えられていた。しかし、水溶液中における二分子膜の構造解析は極めて困難であり、また単結晶の作製も必ずしも容易ではなく、化学構造と分子配向および分光学的特性との相関性を明らかにする研究はほとんど手つかづであった。申請者は、二分子膜水溶液から作製したキャストフィルム中においても二分子膜構造が維持されることに着目して、固定化フィルムを作製しその紫外可視吸収スペクトルならびにX線回折を測定した。43種のアゾベンゼン化合物を新たに合成してそれらのデータを系統的に検討した結果、固定化二分子膜の化学構造、とりわけアルキル鎖長と会合構造の相関性を明かにした。固定化二分子膜中における分子会合状態が両親媒性化合物のアルキル鎖の長さと組み合せによって6つの分子配向状態に整理できることを明かにし、さらに二分子膜中における分子配向が、両親媒性化合物の親水基と疎水基の断面積のバランスに支配されることを見いだした。本論文で得られた結果は、二次元分子集合体の構造特性を利用することで化学構造から会合構造を予測する、まさに二次元系のクリスタルエンジニアリングである。そこで申請者は、アゾベンゼン二分子膜で得られた化学構造一会合構造相関の一般化をはかるために二分子膜中における電荷移動錯体の設計を行った。特定のアルキル鎖長を選択すると、分子軸が膜面に対して大きく傾き親水基と隣接する分子の疎水基が著しく接近する。そこで、親水基に電子受容性のビオロゲン基を疎水部に電子供与性のビフェニル基を導入することで、予想どうりに隣接分子間で電荷移動錯体が形成されることを実証した。

これを要するに、申請者は、二分子膜を構成する分子の化学構造と会合構造の相関性を見いだしたものであり、二分子膜の機能材料化に貢献するところ大なるものがある。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認めた。