



Title	Studies on Host-Guest Interaction in Functional Molecules by Atomic Force Microscopy and Electrochemical Methods
Author(s)	門, 晋平
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48663
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	門晋平
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第21499号
学位授与年月日	平成19年6月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Host-Guest Interaction in Functional Molecules by Atomic Force Microscopy and Electrochemical Methods (原子間力顕微鏡および電気化学的手法による機能性分子のホスト-ゲスト相互作用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 桑畠 進 (副査) 教授 今中 信人 教授 林 高史 教授 田川 精一 教授 平尾 俊一 教授 大島 巧 教授 宇山 浩 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本研究では、機能性クラウンエーテル分子の陽イオン錯体形成挙動を、ポテンショメトリーと原子間力顕微鏡(AFM)により検討した。前者は、電気化学的手法の一つであって、マクロな応答を観測するものであり、後者は、種々の機能性分子でAFM探針を化学修飾することにより、特異的な分子レベルの相互作用力を計測するものである。いくつかの機能性分子を探針および基板に固定化し、その分子機能に基づく特異的な分子間相互作用力をAFMで直接観察することを試みた。固定した分子が備えている特徴的な機能に基づく相互作用力がAFMで測定できれば、この測定手法は、新しいユニークな表面化学分析法へ発展させることが可能である。機能性分子として、分析化学的に重要なホスト分子であるクラウンエーテルや尿素誘導体、また、光応答機能を有するフォトクロミック分子であるスピロベンゾピラン誘導体を測定対象に選んだ。それぞれの機能性分子が示す特徴的な相互作用力の測定やその刺激(光やpH)応答性と单一力の評価について検討した。

序論では、本研究の背景、目的および論文の構成について記した。第一章では、典型的なホスト分子であるクラウンエーテル誘導体の陽イオン錯体形成反応について、従来の手法とは原理の異なるAFMによる手法でホスト-ゲスト分子間相互作用の直接測定を試みた。その結果、アルキルアンモニウムイオンとの錯体形成に起因するクラウンエーテルの相互作用力と单一力がAFMで測定できることを示した。第二章では、特異的な水素結合能を示すことで注目されている尿素誘導体の水素結合力をAFMで測定した。すなわち、尿素誘導体とカルボキシル基をSAMにより探針と基板にそれぞれ結合して付着力測定を行った。また、SAM内水素結合の相互作用力に対する影響をAFMで検出できることを示した。第三章では、フォトクロミック化合物であるスピロベンゾピラン誘導体の分子間相互作用力をAFMで測定した。その結果、外部刺激である光照射により変化する分子間相互作用力の観測に世界で初めて成功し、その单一力の光誘起変化を認めた。第四章では、フォトクロミッククラウンエーテルのひとつであるクラウン化スピロベンゾピランの光応答挙動を従来型の測定法のひとつであるポテンショメトリーにより評価した。すなわち、クラウン化スピロベンゾピラン含有ポリ塩化ビニル膜の膜電位の光応答について検討した。結論では、本研究で得られた主な成果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、機能性分子のホスト-ゲスト相互作用を原子間力顕微鏡 (AFM) とポテンショメトリーにより評価した研究をまとめたものである。前者は、電気化学的手法の一つであって、マクロな応答を観測するものであり、後者は、特異的な分子レベルの相互作用力を AFM で計測するものである。機能性分子として、分析化学的に重要なホスト分子であるクラウンエーテルや尿素誘導体、また、光応答機能を有するスピロベンゾピラン誘導体を選択した。これらの分子機能に基づく特徴的な相互作用の測定やその刺激 (光や pH) 応答性の観測と单一相互作用力の評価について検討した。得られた主な結果を次に示す。

- (1) 典型的なホスト分子であるクラウンエーテルの陽イオン錯体形成反応における特異的なホスト-ゲスト相互作用について、AFM を用いて化学結合型の 18-クラウン-6 とアルキルアンモニウムイオンとの相互作用力の測定と單一分子レベルの相互作用力 (單一力) の評価に成功した。さらに、HOPG に吸着させたジベンゾクラウンエーテルの相互作用力がアルキルアンモニウムイオン固定化探針により同様に AFM で観測できることを明らかにした。
- (2) 特異的な水素結合能に基づく陰イオン錯形成能や有機ゲル化能が注目されている尿素誘導体の水素結合について、基板上に形成した末端カルボキシル基の自己集合单分子膜 (SAM) との相互作用力を AFM で測定した。隣接するカルボキシル基間の水素結合 (膜内水素結合) が競争的に相互作用力を妨害しうることを混合 SAM との相互作用力と單一力の測定によって明らかにした。
- (3) 代表的なフォトクロミック化合物であるスピロベンゾピラン分子の分子間相互作用力を AFM で測定し、光照射による相互作用力の変化の観測に成功するとともに、その單一力の光誘起変化を認め、分子レベルでの相互作用の光変調を明らかにした。
- (4) 光応答性ホスト分子であるクラウン化スピロベンゾピランを含む可塑化ポリ塩化ビニル膜の膜電位の光応答を測定し、pH や金属イオンによってホスト分子の錯体形成反応にともなう膜電位が発生し、その光応答が変化することを明らかにした。

以上のように、機能性分子のホスト-ゲスト相互作用を新しい測定法により研究することで、様式の異なる相互作用力を分子レベルで測定できることを明らかにするとともに、相互作用の刺激応答性が観測できることを示した。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。