

博士論文概要

論文題目

ORGANIZATION OF MOLECULAR ASSEMBLIES
AND ION CONDUCTION
(分子集合組織とイオン伝導)

申請者

武岡 真司
TAKEOKA SHINJI

応用化学専攻
高分子化学研究

平成 2年 11月

分子機能の発現には分子自体の特徴だけでなく、分子集合が形成する組織が不可欠の条件となる場合が多い。共有結合により単一体となっている巨大分子も低分子の集合体とみることができるが、特徴ある機能は構成分子の配列やセグメントの空間配置が定まった、いわば硬い高次構造が構築されてはじめて発現されるものである。しかしながら、現在の科学情報からは高次構造を人為的に制御し、巨大分子の機能発現を予測設計する十分な手がかりは、まだ得られていないのである。

本研究は分子の集合構造を手がかりとして、分子配向や充填状態、相分離など規則的な組織構造や成分組成の解析から、系の特徴と物性機能との関連を明確にしようとするものである。さらに、分子集合状態がイオンの作用によって変化すること、イオンの移動も分子集合の組織と密接に関わっている事実にも着目して、完全無水の固体におけるイオン伝導の観測と作用因子を整理し、分子組織とイオンの相互関係を明らかにすることを研究目的としている。本論文は12章より構成され、リン脂質の集合組織と重合反応、分子集合体と添加物やイオンの相互作用、固体組織中のイオン伝導に大別している。

第1章は分子集合体の構造と組織形成に関する内容である。分子集合体形成に関与する相互作用力や協同現象について説明し、分子構造と集合組織構造との関連を述べている。両親媒性構造の分子が構築する集合体、特に水相系で簡単に構成される二分子層膜について、従来知見をまとめると共に細胞膜の高度機能に関連して構造との関連を比較考察した。

第2章では二分子層膜におけるリン脂質分子の配向状態を、リン脂質アシル鎖の2,4位ジエン基のスペクトル変化から観測した。小胞体二分子層膜のリン脂質配列は、1-, 2-アシル鎖の異なった配向を示しており、これが親水、疎水条件に基づいた分子充填状態を反映している事実を具体的に示すことができた。また、異種のリン脂質間では分子の運動状態や親和性の相違により相分離が生起し、その微細構造は凍結断面法による透過電顕写真から、鮮明に観察できることを述べた。

第3章は重合性不飽和基をアシル鎖部分に有するリン脂質と、飽和型のそれとの混合系から構成される二分子層膜について、重合後の相分離構造に関する記述である。混合系ではエネルギー照射により重合領域が生成、これを溶媒処理して穴あき二分子層膜が得られることを走査電顕写真により証明できた。また、穴あき小胞体から放出される分子種を定量して、穴の大きさと数についての知見を確立した。特徴ある両親媒性分子でこの穴を充填した系では、刺激に応答した内包物放出の系が構築できる。また、水中に分散させた高分子化リン脂質は再集合して小胞体を構築する。これは高分子が簡単なが情報垣持型に変わったことを意味するが、セグメント運動が弱いため、安定な分子充填状態の小胞体となるには比較的長時間を要す

ることが示された。

第4章は集合体のリン脂質分子の配向状態解析を目的とした、1-, 2-アシル鎖の選択重合を検討した内容である。1-アシルの2,4-ジエン基部分は疎水部に、2-アシルでは親水部に位置している。従って、溶液系に露出されている不飽和基は水溶性の、また、疎水部にある不飽和基は脂溶性の開始剤断片により選択的に重合させることができる。つまり、分子の配向状態がアシル鎖の選択に関係するが、これは集合体構造の歪や系の組成にも影響されるので、詳細知見の集積に役立っている。また、重合により形態は経時的に安定となるが、重合が分子配向を擾乱する場合もあり、これはスペクトル解析から明かにされた。高分子化されたリン脂質鎖のグリセロホスホコリン部をメタノリシスによって切断し、ゲル浸透クロマトグラフィにより分子量分布を測定、重合方法や重合条件との相関を明らかにした。

第5章は分子集合して小胞体を形成した分散系が、経時的に凝集、融合する現象の解析についての内容である。この現象は小胞体間の相互作用に関するもので、ポリオキシエチレン(POE)の添加が凝集、融合の防止効果に優れていることは知られていた。合成オリゴ糖脂質の添加系でも凝集や融合の抑制効果が認められ、添加した糖脂質の構造と最適条件について検討した結果の報告である。

第6章では内相へ物質を内包させた小胞体系について、内包効率と系の小胞体濃度や粒径分布、二分子層膜の構造との関連について議論している。さらに内包方法や内包物質の特性が、内包効率に及ぼす効果についても検討を重ねている。

第7章では二分子層膜の物質透過を、膜構成分子について分子運動の状態、充填構造、相互作用力の観点から解明している。例えば、二分子層膜の分子充填状態は、ゲル-液晶相転移の際に乱れ、結果として物質透過速度が最大となる。従って、重合性二分子層膜小胞体を相転移点以下の温度で重合させると、水溶性開始剤種は二分子層膜に侵入できず、開始種を添加した水相に面した層の不飽和基のみが高分子化される。相転移点以上では開始種の膜透過が可能となり、二分子層の両層が共に高分子化される。細胞膜に認められる選択的な物質透過機構についても比較考察した。

第8章は分子集合の組織とイオンの関わりについて述べたものである。リン脂質の集合構造は添加イオン種やpHにより変化し、運動して分子運動や充填状態に変化が起こる。特に、アミノ基を有するリン脂質では、ある条件(50 °C, pH 12)でリボン状の集合構造を構築することが見いだされた。DSCやスペクトル測定から分子集合体の充填状態を調べ、また重合による集合体構造の固定も試みた結果の報告である。

第9章では完全無水の高分子固体に添加された無機塩の溶解性を、イオン-イオ

ン間とイオン-高分子間の相互作用として整理した。アニオン部が高分子鎖に固定されカチオンのみが移動する系を設定し、アニオン-カチオン間の相互作用、カチオン-エーテル酸素(ポリオキシエチレン)間の相互作用を測定した。その結果は意外なことに、半径の大きいイオンほどイオン移動度が大きいことが明らかにされた。イオン半径の増大は電荷密度の相対的な減少となり、イオン-双極子相互作用が相対的に低下するためと解釈される。環状ポリエーテル系では、環径とイオン半径の相違度により移動度に変化し、両者の差が小さくなるほど移動の制限が大きくなる。

第10章はNafionのイオンクラスター部(細孔:孔径10 Åφ)を利用した、イオン伝導の実験結果である。細孔にポリオキシエチレン(POE)を充填した系では、細孔が膨張していることが小角X線散乱測定から明らかにされている。POEの充填量増加に伴いイオン伝導度も増大し、55 wt%の充填にて 1.0×10^{-6} (S cm⁻¹)が認められた。これは充填量の増加に伴いイオン解離したクラスター間の連結が生起し、伝導経路が構築されたことによる。また、系のガラス転移点がPOE含量の増大に伴って低下することも、大きく寄与している。

第11章はポリイオンコンプレックスの静電的雰囲気を利用した、イオン伝導体の可能性についての議論である。完全無水の条件でこの系は無機塩を溶解、イオン解離させる能力がある。ポリイオンコンプレックスの特徴を3元系溶媒への溶解相図や誘電率から整理し、イオン解離挙動との相関を検討してみた。その結果、誘電率が高い系ほど無機塩のイオン解離度が大きいことが明かにされた。

第12章では分子集合系の将来展望を述べた。分子集合体の研究は、分子機能の追求を高度化させてゆくのに不可欠である。その基礎知見が将来展開にどう関わるのか、産業技術としてのイオン伝導、イオニクスなどの領域への発展の可能性にも触れた。

上述したように本論文の概要は、高度に規制された配向分子の集合体における重合反応の選択、集合組織とイオンの相互作用、集合組織におけるイオン伝導挙動などの解析結果に基づき、組織構造と相互作用力に関する知見を、具体的に述べたものである。

(以上)