

水特有の大きな誘電率を味方にして

分子間水素結合によるJ会合体形成

ある種の生物は、光合成で光エネルギーを高効率に利用するために、色素分子を環状に並べて「会合体」を作る。そのような会合体中では、光励起された状態が個々の分子に局在せず、会合体全体に広がる。J会合体と呼ばれる色素分子の集合体は、環状ではなくリボン状になっていると考えられているが、やはり励起状態が非局在化するという特徴を持つ。そこで、その特徴に着目した産業への応用が検討されている。

図1に示したDS、DSe、6MeDSは、メロシアニンという色素に水面上で単分子膜を形成させる目的でカルボキシル基(青字部分)と炭化水素鎖を導入した分子だが、これは適当な条件下でJ会合体を形成する。しかし、非対称的な色素骨格の間の静電的相互作用はJ会合体とは異なる型の会合体形成を有利にすると考えられ、単純に分子が自己集合するというモデルではJ会合体の形成を説明できない。この系における自己組織化の要因を明らかにできれば、J会合体形成機構についての理解が進むだけでなく、より一般的なボトムアップ・ナノテクノロジーのための基盤的知見が得られる。

そこで、図1の二つのC=O基に着目し、その状態を赤外吸収分光法で調べることにした。文献ではJ会合体形成のために金属イオンや脂肪酸を取り入れており、赤外吸収の解釈を難

しくしている。ところがいろいろ試してみると、6MeDSは混合物無しでも純水上でJ会合体を形成することが分かった。そのようにして得られたJ会合体を固体基板上に移し取り、赤外吸収スペクトルを測定した。

水面上での挙動から、試料が二成分系(J会合体と他成分の混合)であることが明らかになったので、独自に開発したスペクトル解析法を用いてJ会合体に由来するスペクトルを抽出した。そのスペクトルを量子化学計算に基づいて分析した結果、赤字で示したC=O基が水素結合をしていることが分かった。

つまり、分子間水素結合が図2のように6MeDSのJ会合体形成を促進していると考えられるのである。金属イオンを含むときはそれが水素原子の代わりになり、より強力な分子間結合を作るのだろう。また、エネルギー的な見積りから、水という大きな誘電率を持つ媒体の存在が無ければ水素結合が色素骨格間の静電的相互作用に打ち勝ってJ会合体を形成することは難しいということもわかった。さらに、炭化水素鎖も水面上での分子の向きに制限を与えることでJ会合体の形成に寄与している。この結果は、機能性分子に他の官能基を導入したり自己組織化の場を調節したりして望ましい配列を強制しようとする際の参考になると考えられる。

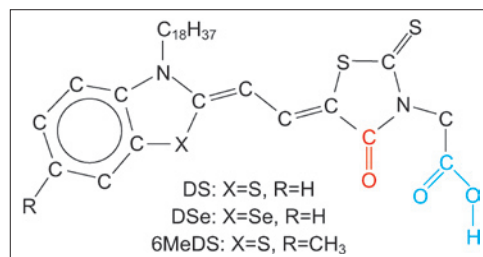
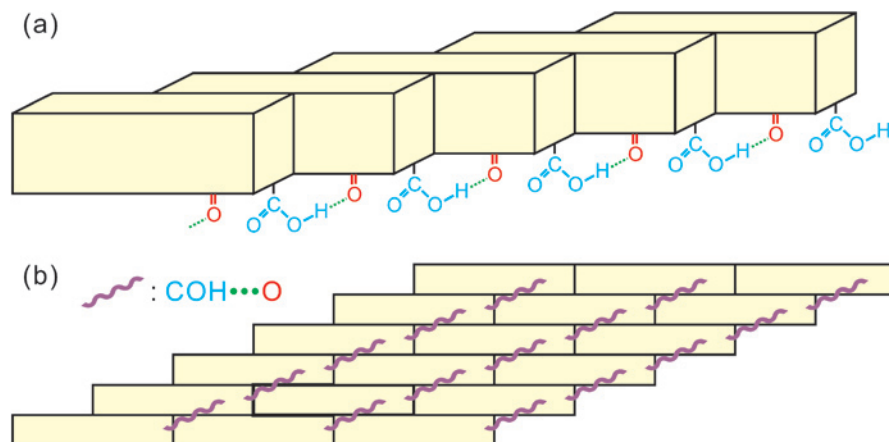


図1(左) 研究に用いた色素分子
炭素に直接結合している水素は省略してある。

図2(下) (a)分子間水素結合で連なった色素分子 (b)リボン状の会合体の模式図



いけがみけいいち
池上敬一

k.ikegami@aist.go.jp
ナノテクノロジー研究部門

関連情報

- K. Ikegami: J. Chem. Phys., 121, 2337-2347 (2004) .
- <http://staff.aist.go.jp/kikegami/page038.html>