## 両親媒性スルファミド誘導体の展開単分子膜における 二次元超分子構造

(宇都宮大院工¹, ライオン(株)², 東大生研³, マックスプランク研究所⁴) ○飯村 兼一¹, 藤本 開¹, 豊田 彩¹, 椛島 真一郎², 吉川 功³, 荒木 孝二³, ブレゼジンスキイ ゲラルド⁴

分子間相互作用を利用した機能性材料の構築は、特殊な装置や環境を必要としないボトムアップ型プロセスとして注目を集めている。両親媒性スルファミド化合物は、水溶液中で、スルファミド基間の水素結合ネットワークを発達させたシート状構造体や、それらが貼りあわせられた構造のベシクルを形成することが報告されている[1]。本研究では、Fig.1 に示した両親媒性スルファミド化合物に対して展開単分子膜の作製を試み、気/水界面における水素結合を主たるドライビングフォースとした二次元自己組織化体の形成について検討した。

3つのスルファミド化合物は、いずれも疎水鎖としてテトラデシル鎖(C14)を持つが、親水基構造が異なる。これらの化合物は、25℃で水面上に安定な展開単分子膜を形成した。C14-S-EO が液体膨張相から凝縮相への一次相転移を含む表面圧-分子占有面積等温線を示したのに対し、他の2つは凝縮型の等温線を示した。それらの単分子膜における分子充填構造を調べるために、シンクロトロン放射光を利用した斜入射 X 線回折測定を行った。C14-S-EO と C14-S 単分子膜の凝縮相(表面圧  $10 \, \text{mN/m}$ )における C14 鎖は、水面に対する法線からそれぞれ約  $40^\circ$  と  $34^\circ$  も傾いた状態で NN 方向に配向していることが分かった。一方、C14-S-OH 単分子膜に対しては、配向または配列が異なる幾つかの分子結晶が共存していることを示唆する回折パターンが得られた。一方、フーリエ変換赤外分光測定からは、C14-S-EO と C14-S-OH 単分子膜のみに対して、N-H と  $SO_2$  伸縮振動バンドの吸収波数から、スルファミド基間での水素結合ネットワークの発達が示唆された。

以上より、C14-S-EO 単分子膜においては、スルファミド基間が水素結合により連結された二次元の超分子組織体が形成されているものと考えられる。この水素結合ネットワークの発達は、スルファ

ミド基が C14 鎖と C6 鎖に挟まれ、疎水的な環境にあることによるものと推察される。また、この膜中では、スルファミド基の存在により生じた分子間隔を埋めるために C14 鎖が大きく傾斜しているが、その配向・配列の秩序性は極めて高い。一方、C14-S-OH 単分子膜では、スルファミド基間で水素結合は形成されているものの、C14 鎖の充填構造は均一ではない。C14-S 単分子膜では、C14 鎖の配向・配列秩序性は高いが、スルファミド基間の水素結合ネットワークは発達していない。

[1] S. Kabashima et al., Langmuir, 27 (2011) 8950.

$$C_{14}H_{29} \xrightarrow{N} R$$
(a)  $R = \bigcirc$ 
(b)  $R = \bigcirc$ 
(c)  $R = H$ 
OH

Fig.1 Amphiphilic sulfamides: (a) C14-S-EO, (b) C14-S-OH, (c) C14-S.

Two-dimensional supramolecular structure in spread monolayers of amphiphilic sulfamide derivatives

Ken-ichi Iimura<sup>1</sup>, Kai Fujimoto<sup>1</sup>, Aya Toyoda<sup>1</sup>, Shin-ichiro Kabashima<sup>2</sup>, Isao Yoshikawa<sup>3</sup>, Koji Araki<sup>3</sup>, Gerald Brezesinski<sup>4</sup> (Utsunomiya Univ.<sup>1</sup>, Lion Corporation<sup>2</sup>, Univ. of Tokyo<sup>3</sup>, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces<sup>4</sup>, emlak@cc.utsunomiya-u.ac.jp)

Monolayer structures of amphiphilic sulfamides (Fig. 1) at the air/water surface were investigated by a grazing incidence X-ray diffractometry and a Fourier transform infrared spectroscopy. A hydrogen-bonded, highly ordered two-dimensional supramolecular structure was developed in a C14-S- EO monolayer.