

Ph.D. 國武豊喜氏の「合成二分子膜の発見
と分子組織化学の開拓」に対する授賞
審査要旨

分子の自己組織化という概念は、現代化学の最も重要なもののひとつになってきた。國武豊喜氏は先駆的かつ独創的なアプローチによって、この新しい化学「分子組織化の化学」を開拓し、とりわけ合成二分子膜の発見は、国際的にもきわめて高い評価を受けている。

さて細胞膜の構成を見ると、膜構成分子の親水基は膜外に向かつて平らな面を形成し、一方疎水性の脂肪鎖は膜の内部において整然と配列し、脂肪鎖どうしの疎水結合によって二分子膜を安定化する。各種の細胞内器官も同じような膜からできていて、それぞれに課せられた機能を果たしている。さらに膜を通して、細胞は必要物を取り入れ、不要物を体外に排出する。その上細胞どうしは相互に連絡を取り合っており、個体としての生存を計る。こうした連絡が細胞間の情報交換であるが、そのための手段としては、化学物質相互の分子認識を使っている。まことに神秘的な機能をもつ膜ではある

が、これを純然たる物理化学的な現象と捉え、全く人工的で、簡単かつユニークな構造を設計・制作し、果たして期待通りの性質が出るかどうかを合成物質の世界において検証しようとする。それが國武氏の立場であり、その努力は化学合成の世界にも新しい発展をもたらし、国際的に高く評価されている。

次にその概要(一、二、三、および四)を述べる。

一、合成二分子膜の発見とその特性の解明

國武氏は、ジアルキルジメチルアンモニウム塩を水に分散させるとその親水・疎水の両性質によって生体膜類似の二分子膜構造ができることを明らかにした(一九七七)。これは生体脂質と異なる完全人工の物質から、安定な二分子膜が形成されることを示した世界最初の例になった。生体膜のような構造秩序性のある分子組織体は、特殊な分子構造をもつ生体脂質によってのみ得られるものと考えられていたのである。

この成果は化学分野にも大きいパラダイム・シフトをもたらした。

その後、多数の研究を行い、合成二分子膜系において分子組織の配向制御が可能であり、基礎・応用の両面にわたり優れた研究材料として用いられるに至った。

二、合成二分子膜の分子性材料としての展開

國武氏は、二分子膜を分子性材料として使うために、その固定化手法を詳しく研究した。それによつて分子レベルで構造制御された、分子的な厚みをもつ超薄膜が得られる手法を確立し、二分子膜について自己組織性分子材料としての種々の応用を拓いた。

三、界面分子認識化学の創成と展開

國武氏は、分子認識機能を持つ二鎖型単分子膜を開発し、界面化学と分子認識化学の融合に成功している。すなわちカルボキシル基、アミド基、核酸塩基、オリゴペプチドなどの親水基を含むこの種の単分子膜は、水相中の糖、アミノ酸、核酸塩基、ペプチド類などを水素結合により効率よく捕捉することを発見した。このような分子認識や分子パターンの構築は、今までの界面化学に新しいパラダイムを開くものとして注目されている。

四、自己組織性を利用するナノ材料設計手法の開発

國武氏は、個体表面における新しい分子組織形成手法の開拓を行い、さらに色々の高分子や蛋白質、金属コロイドなどから成る精密ナノ材料の構築にも成功している。

以上に述べたように、國武豊喜氏は有機合成化学、物理化学、高

分子化学の知識を広く駆使して、卓抜な着想と豊かな独創性をもつて化学に新天地を拓いた。ここで一貫して主張されてきた「分子の自己組織化」の重要性は、今や世界中に受け入れられ、現代における先端材料設計の最も重要な概念のひとつとなっている。その卓越した学問的業績は国際的にも大きなインパクトを与えた。

これらの業績は二〇世紀の日本が世界に誇るべき世界的な研究成果のひとつであり、また二一世紀の先端技術の礎としても位置づけられるものと思われる。これらの成果は日本化学会学会賞（平成三年）と高分子学会賞（昭和五三年）を受賞している。

なお、今年になって国際学術誌『Colloids and Surfaces』に、國武氏の分子組織化学に対する優れた業績をたたえ、特別号が発刊されたことを附記する。

原著論文

- 一、合成二分子膜の発見とその特性の解明
 - 1-01) A Totally Synthetic Bilayer Membrane
T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 11, 3860-1 (1977).
 - 1-02) Bilayer Membranes Prepared from Modified Dialkylammonium Salts and Methylalrylsulfonium Salts
T. Kunitake and Y. Okahata, *Chem. Lett.*, **1977**, 11, 1337-40
 - 1-03) Formation of Stable Monolayer Membranes and Related Structures in Dilute Aqueous Solution from Two-Headed Ammonium Amphiphiles
Y. Okahata and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 18, 5231-4 (1979)

- 1-04) Unique Properties of Chromophore-Containing Bilayer Aggregates: Enhanced Chirality and Photochemically Induced Morphological Change
T. Kunitake, N. Nakashima, M. Shimomura, and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 21, 6642-4 (1980).
- 1-05) Formation of Stable Bilayer Assemblies in Water from Single-Chain Amphiphiles. Relationship between the Amphiphile Structure and the Aggregate Morphology
T. Kunitake, Y. Okahata, and M. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 18, 5401-13 (1981).
- 1-06) Fusion and Phase Separation of Ammonium Bilayer Membranes
M. Shimomura and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1981**, 7, 1001-4.
- 1-07) Vesicles of Polymeric Bilayer and Monolayer Membranes
T. Kunitake, N. Nakashima, K. Takarabe, and M. Nagai, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 19, 5945-7 (1981).
- 1-08) Formation and Enhanced Stability of Fluoroalkyl Bilayer Membranes
T. Kunitake, Y. Okahata, and S. Yasunami, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 20, 5547-9 (1982).
- 1-09) Orientation and Spectra Characteristics of the Azobenzene Chromophore in the Ammonium Bilayer Assembly
M. Shimomura, R. Ando, and T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 12, 1134-43 (1983).
- 1-10) Bilayer Membranes of Triple-Chain Ammonium Amphiphiles
T. Kunitake, N. Kimizuka, and N. Higashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7, 1978-83 (1984).
- 1-11) Optical Microscopic Study of Helical Superstructures of Chiral Bilayer Membranes
N. Nakashima, S. Asakuma, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2, 509-10 (1985).
- 1-12) Ordering of Metal Chelates on the Basis of Bilayer Assembly
T. Kunitake, Y. Ishikawa, and M. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 22, 327-8 (1986).
- 1-13) Synthetic Bilayer Membranes: Molecular Design, Self-Organization and Application
T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 6, 709-26 (1992).
- 1-14) Self-Assembly of Bilayers from Double-Chain Fluorocarbon Amphiphiles in Aprotic Organic Solvents: Thermodynamic Origin and Generalization of the Bilayer Assembly
Y. Ishikawa, H. Kuwahara, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 13, 5579-91 (1994).
- 1-15) Protein Engineering Using Molecular Assembly: Functional Conversion of Cytochrome c via Noncovalent Interactions
I. Hamachi, A. Fujita, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 39, 9096-9102 (1997).
- 二つ命成三分子膜の分子性材料としての展開
- 2-01) Casting of Synthetic Bilayer Membranes on Glass and Spectral Variation of Membrane-Bound Cyanine and Merocyanine Dyes
N. Nakashima, R. Ando, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1983**, 10, 1577-80.
- 2-02) Macroscopically Oriented Copper (II) Chelates in Cast Multibilayer Films
Y. Ishikawa and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 26, 8300-2 (1986).
- 2-03) Synthesis of Polysiloxane Films with Varied Microstructures in Matrices of Carbazole-Containing Bilayer Membranes
K. Sakata and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **210-211**, 1-2, 26-8

- (1992).
- 2-04) Organic Two-Dimensional Templates for the Fabrication of Inorganic Nanostructures. *Organic/Inorganic Superlattices*
N. Kimizuka and T. Kunitake, *Adv. Mater.*, **8**, 1, 89-91 (1996).
 ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽
- 3-01) Preparation of Langmuir-Blodgett Films of Azobenzene Amphiphiles as Polygon Complexes
M. Shimomura and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243-8 (1985).
- 3-02) Molecular Recognition at the Air-Water Interface. Specific Binding of Nitrogen Aromatics and Amino Acids by Monolayers of Long-Chain Derivatives of Kemp's Acid
Y. Ikeura, K. Kurihara, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 19, 7342-50 (1991).
- 3-03) Molecular Recognition of Aqueous Dipeptides at Multiple Hydrogen-Bonding Sites of Mixed Peptide Monolayers
X. Cha, K. Ariga, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 40, 9545-9551 (1996).
- 3-04) Molecular Recognition at Air-Water and Related Interfaces: Complementary Hydrogen Bonding and Multisite Interaction
K. Ariga and T. Kunitake, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 6, 371-378 (1998).
 ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽
- 4-01) Polymerization-Induced Epitaxy: Scanning Tunneling Microscopy of a Hydrogen-Bonded Sheet of Polyamide on Graphite
M. Sano, D. Y. Sasaki, and T. Kunitake, *Science*, **258**, 5081, 441-3 (1992).
- 4-02) Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption
Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 22, 6117-23 (1995).
- 4-03) Surface Sol-Gel Process of TiO_2 and Other Metal Oxide Films with Molecular Precision
I. Ichinose, H. Senzu, and T. Kunitake, *Chem. Mater.*, **9**, 6, 1296-1298 (1997).
 ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽
- 5-01) Determination of Rate Constants of Free-Ion and Paired-Ion Propagations in the Cationic Polymerization of Styrene by Trifluoromethanesulfonic Acid
T. Kunitake and K. Takarabe, *Macromolecules*, **12**, 6, 1067-71 (1979).
- 5-02) The Counterion Effect on the Steric Course of the Cationic Polymerization of tert-Butyl Vinyl Ether
T. Kunitake and K. Takarabe, *Makromol. Chem.*, **182**, 3, 817-24 (1981).
 ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽
- 6-01) Imidazole Catalyses in Aqueous Systems. V. Enzyme-Like Catalysis in the Hydrolysis of a Phenyl Ester by Copolymers Containing a Benzimidazole Group. Rate Acceleration by Bound Phenols and the Mode of Side Chain Aggregation in Polymer Catalysis
T. Kunitake and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 17, 4247-55 (1971).
- 6-02) Multifunctional Hydrolytic Catalyses. 7. Cooperative Catalysis of the Hydrolysis of Phenyl Esters by a Copolymer of N-Methylacrylohydroxamic Acid and 4-Vinylimidazole
T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 24, 7793-9 (1976).
 ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽

㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽

㏽㏽㏽ ㏽㏽㏽

七、総説、図書など

- 7-01) 酵素モデル序論 國武豊喜、「高分子触媒」(竹本喜一、國武豊喜、今西幸男、清水剛夫、共著)、講談社サイエンスフィック、1-69 (1976).
- 7-02) 生物有機化学(福井三郎、田伏岩夫、國武豊喜、共著)、講談社サイエンスフィック(1976).
- 7-03) 多官能性触媒 國武豊喜、化学の領域 増刊「酵素類似機能を持つ有機反応I」, 110, 13-26 (1976).
- 7-04) 人工膜は生体膜の機能を越えることができるか—合成化学と生物学の接点 國武豊喜、「生体膜複合体と合成膜の機能デザイン」、学会出版センター、九章、179-196 (1988).
- 7-05) Organization and Functional Design of Synthetic Bilayer membranes T. Kunitake, "Supramolecular Assemblies", in New Development in Biofunctional Chemistry, Y. Murakami Ed., Mita Press Pub., 17-24 (1990).

その他 一〇〇編

農学博士樋口隆昌氏の「木質成分の生化学的研究——リグニンの生合成と微生物分解機構の解明」に対する授賞審査要旨

樹木のなかには、北アメリカのセコイアなどのように、樹高が一〇〇mを越え、一〇〇〇年以上も生き続けるものがある。これらの樹木が風雨に耐えて成長できるのは、樹幹や枝の細胞壁の主成分であるセルロース繊維の間にリグニンが存在しているためである。すなわち、リグニンは、細胞壁内および細胞壁間を接着して木部を強化するほか、導管、仮導管による根から樹幹上部への水分の上昇を助け、さらに病害や腐朽に対する抵抗性を与えているためである。リグニンは、セルロースに次いで地球上に多量に存在する天然の芳香族高分子化合物であるが、それがどのような生化学的反應を経て合成され、また微生物によって分解されていくのか、長年の間、全く不明であった。それらの問題の解明は、樋口氏の研究に負うところがきわめて大きく、以下に同氏の研究業績の概要を略述する。