総説

超薄分子組織膜の構造制御と機能

中原 弘 雄

埼玉大学理学部基礎化学科 (〒338 浦和市下大久保 255)

Structure Control and Functions in Molecular Organized Thin Films

Hiroo NAKAHARA

Faculty of Science, Saitama University

(255 Shimookubo, Urawa-shi, Saitama-ken, 〒338)

Abstract : Prior to fabrication of functional molecular organized thin film, control of molecular orientation and packing as well as domain structures and sizes in monolayers were studied in situ. Molecular recognition, inclusion and adsorption of functional molecules by lipid or CDs monolayers at the air/water interface have been also valid to control the molecular arrangements. The monolayer assemblies were constructed by the Langmuir-Blodgett method and the horizontal lifting technique to give a well-defined organization of amphiphilic functionalized molecules in layered structures. Some characteristics of optical properties and electrical behaviours for these monolayer assemblies have been discussed.

Key words : orientation control of functionalized molecule, amphiphilic functionalized molecules, well-defined molecular organized system, optical and electrical behaviours of monolayer assemblies

1 はじめに

生体系では脂質やタンパク質が巧みに組織化されて膜構造を形成し、物質の選択的透過・吸収、エネルギーの伝達・変換、物質代謝などの諸機能が営まれている。膜物質の多くは疎水性の炭化水素鎖の一端に親水性の極性基をもつ両親媒性化合物であり、それらを適当な溶液から水面上に展開すると、一分子層の厚さからなる薄膜を形成することができる。この水面上単分子膜に関する物理化学的研究は今世紀初頭に遡り、その後ほぼ半世紀前に Langmuir らによって基礎が確立された。水面上の単分子膜を固体表面に移し取る累積膜の手法は、Langmuir-Blodgett (LB) 法と呼ばれ、分子次元で膜面内と垂直方向における官能基相互の距離や配向が制御された層状分子組織体を得る方法として、近年、膜形成物質の多様化とともに再認識されている。様々な分子を組織的に統合して機能性分子集合体を構築し、個々の分子ではみられない新しい性質を評価することは、生体系のモデルとして興味深いだけでなく、機能性分子素子を探索する上からも重要と考えられる¹⁾。

その世界的な関心の高まりとして、LB 膜に関する国

際会議が 1882 年からほぼ 2 年ごとに開催され、前々回からは [分子組織膜] とその領域を広げて²⁾、1997 年にはカルフォルニア大学の Davis 校で第 8 回目の会議が予定されている。分子組織膜に期待されている主な点は次の観点からであろう。

- 1) 常温・常圧の穏やかな条件下で高度の秩序構造をもって分子を組織化できる。
- 2) オングストローム (Å) 次元で厚さが制御できる均一な有機超薄膜が得られる。
- 3) 分子次元の配列制御により新しい機能発現の可能性がある。
- 4) 表面改質あるいは薄膜効果の制御ができる。
- 5) 計画的に膜構造の繰り返しや非対称性が実現できる。
- 6) 特異な光・磁気・電気的特性をもつ機能性原子団を分子設計および合成の段階で膜形成改質に組み込むことができる。

2 水面上単分子膜の構造と分子配列制御

従来、水面上単分子膜の状態図として、表面圧 (π)-分子面積 (A) 等温線を測定し、膜中における分子の配

列・充填状態を検討してきた。例えば、アントラキノンやアゾベンゼン環の異なる位置にアミドまたはエステル結合を介してアルキル鎖を導入した数種の誘導体について、 π -A 等温線を分子モデルと併せて考察した結果、長鎖置換基の数や位置の相違により固体凝縮膜中で発色団の様々な配列状態が実現し得ることを明らかにした (Fig. 1)^{3),4)}。一般に、 π -A 等温線は膜分子の親水基と水、親水基同士、疎水基同士の相互作用の大きさにより、Fig. 2 に示すように様々な状態をとるが、膜形成分子の凝集力が強く、結晶性が高い場合には、水面への展開時に微結晶が析出し、単分子膜中に不均一構造が生成される。その場合の π -A 曲線は、表面圧の増加とともに

に様々な形態をもつ微結晶の凝集する過程と考えられる⁵⁾。単分子膜中の不均一構造は種々の方法で確認され、古くは表面電位の測定からも指摘されていた。近年、蛍光プローブを用いたり、膜分子が蛍光を出す場合には蛍光顕微鏡により単分子膜中のドメインの大きさや形態が観察されている。また、レーザ光をブリュウスター角で水面に投射して膜の屈折率変化を CCD カメラで画像化するブリュウスター角顕微鏡 (BAM) が開発され⁶⁾、単分子膜の様々な相変化が直接観察できる。ステアリン酸単分子膜を室温で展開すると明るいドメインが観察されるが (Fig. 3 a), 下層水の温度を 45°C に上げると、ドメインの境界が不明りょうになり (b), 47°C

Fig. 1 Molecular Orientation of Stearyl-amino-Anthraquinones and Azobenzenes in the Monolayers.

で融解して暗くなる(c)。引き続き再び室温に戻すと明確に結晶が析出する(d)⁷⁾。また4本のフッ化炭素鎖をもつテトラフェニルポルフィリン誘導体 (TEPP-1) の水面上単分子膜を表面圧 0 mN/m で放置すると, Fig. 4 に示すように, 時間とともに結晶化の進行する様子が BAM 像でとらえられた。この結晶化の過程は表面圧を 0 から 5 mN/m に圧縮することによっても促進される⁸⁾。膜分子の親水基と疎水基のバランスによっては,

Fig. 2 Various States in a Surface Pressure-Area Isotherm of Monolayers.

Fig. 4 a にみられるような規則的なフラクタル像が観察される場合があり, その構造は平面上に形成された泡の形態形成に類似している⁹⁾。

膜の不均一性を改善する一手段として, 展開溶液中に無極性のヘキサデカンやオクタデカンを加えると, 水面上で単分子膜の形成過程あるいは圧縮過程における機能性分子の組織化の速度を調節し, 膜中における会合体や二次元結晶の大きさや形態を変えることができる。単分子膜のスペクトルは水面下に鏡を置いて光ファイバーを用いた瞬間マルチ測光システム (MCPD) により測定できる。非対称な骨格をもつメロシアン色素の長鎖誘導体をアラキジン酸またはアラキジン酸メチルとヘキサデカンとの等モル混合した系について, 一定表面圧の下で単分子膜の面積は時間とともに指数関数的に減少し, かつその過程で, Fig. 5 に示すように著しく吸収スペクトルが変化し, 長波長側に鋭い吸収および蛍光帯をもつ J 会合体が形成される¹⁰⁾。さらに J 会合体の形態を蛍光顕微鏡で観察すると, 色素と混合マトリックス分子によって特徴あるドメイン構造をとることがわかる¹¹⁾。ある種のスクアリウム色素の場合には, 単分子膜中で表面圧や温度を変えると可逆的なモノマー, J および H 会合体形成に伴うスペクトル変化が観測された¹²⁾。

機能性分子が単独では安定な凝縮膜を形成しない場

Fig. 3 Melting Process of a Stearic Acid Monolayer at the Air/Water Interface. The BAM images of the domain structures : (a) 41°C, (b) 45°C, (c) 47°C, and (d) at 20°C after melting.

Fig. 4 Nucleation Process of TFPP-1 Monolayer Spread from Chloroform (A) and Toluene Solution (B) at Zero mN/m and 20°C : (a) after Spreading ($t=0$) ; (b) $t=60$ min. ; (c) $t=120$ min. ; and (d) $t=180$ min.

合、長鎖脂肪酸やエステル類と混合して単分子膜中に組み込むと、膜中における機能性原子団の自己組織化を助けたり、配列に異方性を与えることができる。例えば、発色団が膜面に平行に配向する長鎖シアニン染料と、垂直に配向するアゾ染料長鎖誘導体の等モル混合物にアラキジン酸を適量添加すると安定な凝縮膜が形成される (Fig. 6)。この累積膜の光電導の測定から、アゾ染料の π 電子系を垂直方向の導線とする素子が検討されている¹³⁾。筆者らはチオフェンのオリゴマーについて、紫

Fig. 5 Spectral Change with Time for the Mixed Monolayer of Merocyanine Dye [MC 18] with Methyl Arachidate [MeA] and Hexadecane [HD] on Compression at 15 mN/m.

Fig. 6 Surface Pressure-Area Isotherms for the Mixed Monolayers of Amphiphilic Azobenzene and Cyanine Dye Together with Schematic Illustration of the Molecular Arrangement in the Film.

外光電子分光法と MO 計算により構造を明確にし、脂肪酸との混合単分子膜を π -A 曲線から検討した結果、長い平面分子が直線的に伸びている α -オリゴチオフェンでは炭化水素鎖中に組み込まれるのに対し、分子長が短いターチオフェンおよび分子がよじれている β -オリゴチオフェンでは整然とは組み込まれ難いことがわかった¹⁴⁾。

3 気/水界面における分子認識と配列制御

下層水に溶解している物質と水面単分子膜との相互作用を利用して、機能分子の配列制御を実現することができる。例えば、ある種の水溶性のシアニン色素は脂肪酸単分子膜に吸着して J 会合体を形成する¹⁵⁾。また Fig. 7 に示すような多槽式円形水槽を用いて¹⁶⁾、タンパク質の高次構造を保持したまま単分子膜に吸着・固定化させ、LB 法により固体基板に累積することができる。すなわち、脂質単分子膜を展開して所定の表面圧に圧縮し (a)、2 本のバリアーの間に保持したまま蒸留水表面を経由してタンパク質の水溶液上に導く (b)。吸着過程は表面圧変化によりモニターできる (c)。蒸留水上でリンスして過剰に吸着しているタンパク質を除去してから (d)、タンパク質を吸着した脂質単分子膜の π -A 等温線を測定し、固体表面上に累積する (e)。この方法により、シトクロム C の二次元配列が明らかにされている¹⁷⁾。最近、著者らはこの水槽を用い、さらに通常の LB (垂直浸漬) 法と水平付着法を駆使して、免疫グロブリン G の活性部位 (F_{ab}) の配列制御を行い、蛍光標識した抗原との反応性を蛍光強度から比較検討した (Fig. 8)¹⁸⁾。一方、シクロデキストリン (CD) 長鎖誘導体の単分子膜は内径の等しい空孔が密に配列した特異な構造をもち、空孔への包接機能を利用した反応制御や分子認識が期待できる¹⁹⁾。例えば、 β -CD 長鎖誘導体に

Fig. 7 Multi-compartment trough Used for Molecular Recognition and/or Adsorption by Lipid Monolayers at the Air/Water Interface.

アゾベンゼン類を包接させた LB 膜中では、空孔部の自由空間により、照射波長を変えることにより可逆的に光異性化反応が起こる²⁰⁾。また異なる位置に置換基をもつナフタレン誘導体を混合溶解した下層水上に、30 mN/m のように高圧に圧縮した β -CD 長鎖誘導体の単分子膜をおくと、空孔サイズとのマッチングだけでなく、ナフタレン誘導体の置換基の極性およびその位置によって選択的な包接が生じることを誘起円二色性スペクトルから見いだした (Fig. 9)。また包接されたナフタレン誘導体の配向は置換基の位置により異なることがわかった²¹⁾。それらの包接複合体単分子膜を水晶振動子マイクロバランス上の白金電極に累積し、層数の増加に伴う周波数変化を CD 誘導体単独の場合のそれと比較すると有意な差が認められ (Fig. 10), CD 分子とゲスト分子の比がおおよそ 1 : 1 であることが見積られる。CD 分子に包接されたナフタレン誘導体の蛍光寿命を測定した結果、光励起状態が安定化されることが分

Fig. 8 Immunological Activity of the Oriented IgG Films Detected by Fluorescence Measurements.

かった。

近年、ビオチンで標識した脂質単分子膜に、下層水からストレプトアビジンの特異的な分子認識を利用してタンパク質の二次元的配列状態の制御と超分子組織膜の形成が活発に行われている (Fig. 11)。その吸着過程は表面プラズモンの位相変化から追跡されている²²⁾。一方、脂質単分子膜にタンパク質を静電的あるいは特異的

Fig. 9 Circular Dichroism Spectra of β -CDNHC₁₂H₂₅ Included Naphthalene Derivatives in LB Films as Compared with Those in Solutions.

に吸着させて、コレラ毒や RNA ポリメラーゼのようなタンパク質の二次元結晶が得られている²³⁾。また永山らは高純度の水銀表面にフェリチン等のタンパク質な

どの水溶液を展開し、その薄化過程で二次元結晶化が起きることを報告している²⁴⁾。

4 累積分子膜の形成と構造制御

水面上単分子膜を一定の表面圧で圧縮し、膜面をよぎって固体基板を垂直に上下させる Langmuir-Blodgett (垂直浸漬) 法を適用すると、様々な膜構造が実現できる。累積膜の構造は主として膜物質の化学構造に支配されるが、水相の pH や、含有塩類の種類や濃度、累積時の表面圧および温度、固体板の上下速度、支持基板の種類や表面状態によっても影響される。通常の長鎖脂肪酸とその金属塩およびエステル類の膜構造については、すでに成書に記してあるのでそれらを参照されたい²⁵⁾。近年、焦電・圧電性あるいは非線形光学素子として極性構造をとる膜形成分子が注目されているが、LB 膜構造と化学構造および膜形成条件との系統的研究はまだほとんどなされていない。親水基を固体板に向け、疎水基を空気側に向けた単層構造 (Z 膜) を形成する膜形成分子として、例えば、Fig. 12 に示すように、親水性末端基の他に分子鎖中にアミド結合をもつ化合物が報告されている²⁶⁾。概して、膜分子の末端親水性と疎水性の差が小さいとき、単層からなる極性膜構造をとる傾向がある。筆者らは液晶化合物である C_5 TPCN について、基板表面とアラキジン酸 Cd 塩 ($C_{20}Cd$) との混合比を変えて累積過程を調べた結果、 C_5 TPCN : $C_{20}Cd=2:1$ の混合膜を親水性基板上に累積すると典型的な Z 膜が得られた²⁷⁾。LB 法の場合、累積過程における単分子膜の流動を伴う必要があることから、複数

Fig. 10 Frequency Changes of the Quartz Crystal Microbalance with Number of the Deposition of β -CDNHC $_{12}$ H $_{25}$ Monolayers with or without Naphthalene Derivatives at 30 mN/m.

Fig. 11 Schematic Illustration of the Surface Binding of Streptavidin for the Monolayers of Biotin Lipids at the Air/Water Interface.

Fig. 12 Some Amide Derivatives for Head-to-Tail (Z-type) LB Films.

Fig. 13 LB Deposition Process Monitored by the Quartz Crystal Microbalance.

の光ファイバーと蛍光顕微鏡を用いて、単分子膜の状態変化とその場所依存性が明らかにされている²⁸⁾。杉らはLB法による単分子膜の固体基板への移行過程を流動配向モデルを用いて解析し、長鎖メロシアン色素が形成するJ会合体LB膜の面内異方性の起因を明確にした²⁹⁾。岡畑らは基板として水晶振動子を用い(Fig. 13)、累積時における空気中および水相中での振動数変化から、累積膜の形成過程、累積比、累積時に取り込まれる水分量、LB膜の安定性等について検討している³⁰⁾。一方、筆者らが改良発展させた水平付着法では累積時の膜の流動がなく、累積比はほぼ1であるから、水面上単分子膜における分子の配列状態をそのまま固体表面に移行させるのに有利である⁴⁾。この場合、疎水基を固体板に向け、親水基を空気側に向けた単層構造(X膜)が形成される。水平付着法は、LB法では累積困難な、例えば高分子単分子膜やフタロシアニン膜のような固い膜や、比較的低い表面圧領域の膨張膜にも適用できる利点がある^{31), 32)}。また多槽型水槽を用いるなどの工夫をして、ある物質の単分子膜の上に別の物質の膜を重ね合わせたり、配向や累積様式の異なる膜を重ねるなどの様々な型の複合(ヘテロ)累積膜を構築し、新しい機能が探求されている^{33), 34)}。

5 超薄分子組織膜の構造評価

一分子層内での結晶性やドメイン構造から、膜表面の状態分析および深さ方向への積層構造に関する解析など、分子組織は不均一なランダム系として膜構造の様々な側面を考えなければならない。まずは各分子の膜中におけるコンフォメーションや電子状態と配向・充填状態を知ることが重要となる。そこでは通常の分子分光法も、試料がきわめて微量の超薄膜である点を考慮すれば有効な手段であり、高感度で測定するための様々な工夫

Fig. 14 Uniaxial Orientation of the Transition Moment M in the Films.

がなされている。近年、急速に普及したフーリエ変換(FT)分光法やダイオードアレイを用いた瞬間マルチ測光法などがLB膜に適用されている。LB膜の電子スペクトルを溶液のそれと比較して、各吸収帯のシフト $\Delta\nu$ と相対強度の変化から遷移モーメントの配列状態が考察できる。すなわち、遷移モーメント μ 相互間の距離を r 、それらの中心間を結ぶ線となす角度を ξ とすれば、双極子-双極子相互作用に基づき、次式が成り立つ³⁵⁾。

$$\Delta\nu = \frac{2}{hc} \left(\frac{N-1}{N} \right) \frac{\mu^2}{r^3} (1-3 \cos^2 \xi)$$

ここで、 h はPlanckの定数、 c は光の速度、 N は会合数であり $\mu^2 = 9.185 \times 10^{-39} \nu^2 \epsilon d\nu$ 、 ϵ は分子吸光係数を表す。さらに、J会合体の形成に伴うスペクトル変化に、拡大双極子モデルを適用して、会合体中における遷移モーメントの二次元的な配列状態とその数が見積もられている³⁶⁾。また膜中における分子の面内異方性がなく、Fig. 14に示すような一軸配向をとる場合、偏光分光法による二色比は次式で与えられる³⁷⁾。

$$R = \frac{2 - \frac{2}{n^2} \sin^2 \alpha_0 + \left(\frac{3}{n^2} \sin^2 \alpha_0 - 1 \right) \sin^2 \gamma}{2 - \sin^2 \gamma}$$

ここで n は膜の屈折率で、入射角を α_0 、屈折角を α とすれば $n = \sin \alpha_0 / \sin \alpha$ 。一方、筆者らは配向関数を前提とせずに、実験的に直交する2つの空間軸のまわりで試料板を回転し、吸光度の角度依存性から累積膜中の分子配向を決定する方法を検討し(Fig. 15)、数種のステアリルアミノアントラキノンとアゾベンゼン誘導体について膜中における分子の配列状態を明らかにした^{4), 38)}。赤外スペクトルを高感度で測定するために、試料膜を台形型の高屈折率基板(Ge, Si, KRS-5など)に累積して測定する減衰全反射(ATR)法、水銀-カドミウム-テルライド(MCT)などの高感度検出器を用いる方法、金属表面上の累積膜に水平に近い入射角で測定

Fig. 15 Determination of Molecular Orientations in the Films by Polarized Transmission IR Spectra : Dependences of (a) the Polarization Plane at the Normal Incidence and (b) the Incident Angle ($\pi/2-\theta$).

する反射吸収法 (RAS) などがよく適用されている。RAS の場合、膜面の垂直な遷移モーメント成分が選択的に観測されるが、これを通常の透過法と比較することにより膜中の分子配向が議論できる³⁹⁾。

LB 膜の屈折率に関しては、光導波路への応用から膜厚とともに偏光解析から精密測定が行われている⁴⁰⁾。

軟 X 線あるいは真空紫外光から赤外領域にいたるまでの明るい光源としてシンクロトン軌道放射 (SOR) 光を用い、NEXAFS (X 線吸収端近傍構造) や反射回折法による LB 膜の微小構造解析や光電子分光法 (XPS・UPS) などによる深さ方向の分析と電子状態・結合状態に関する知見が報告されている^{41), 42)}。例えば、Si (111) 上に垂直に配向したアラキジン酸 Cd 塩の累積膜について、炭素の K 端 NEXAFS スペクトルには顕著な入射角依存性がみられる (Fig. 16)⁴³⁾。筆者らは α -オリゴチオフェンやフタロシアニンの配向膜について UPS における光電子の出射角依存性を見いだした⁴⁴⁾。また、ジアセチレン誘導体の LB 膜を光重合すると無色から青色をへて赤色に変わるが、Fig. 17 に示すように、重合に伴って 7.8 eV のバンドが消失し、イオン化のしきい値が 6.7 eV から、重合体では色相によらず 5.1 eV に下がり、そのすそ野の広がりから、重合によって π 電子系が非局在化することがわかる⁴⁵⁾。

比較的大きいサイズの膜の不均一性に関しては光学顕

Fig. 16 NEXAFS for LB Film of Cd Arachidate on Si (111).

微鏡、特に干渉顕微鏡により判別され、また膜分子が蛍光を放出する場合には蛍光顕微鏡も用いられる。さらに

Fig. 17 Change of UPS during the Photopolymerization of Diacetylene Derivative in LB Film.

Fig. 18 AFM Image for LB Film of Cd Arachidate on Glass.

狭い領域の結晶性やドメイン構造については走査 (SEM) および透過 (TEM) 電子顕微鏡, 電子線回折などにより検討される。近年, ナノテクノロジーとして走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の進歩は著しいが, その一つであるトンネル電子顕微鏡 (STM) によるグラファイト上の膜の微小構造が報告されている。しかしながら,

有機絶縁膜に関する像には多くの議論の余地が残されている⁴⁶⁾。一方, 解像度はやや劣るが, マイカやガラス基板あるいは金結晶面上の膜の原子間力顕微鏡 (AFM) によるイメージは信頼性が高く, 様々な分子の凝集状態に関する情報を与えている⁴⁷⁾。一例として大気中で測定した脂肪酸塩 LB 膜の AMF 像を Fig. 18 に示す。水中ではやや格子定数が変化することがある。

6 超薄分子組織膜における物性・反応性

6.1 LB 膜の光学的特性

累積膜は, その厚さと屈折率が制御できる有機薄膜として, 反射防止膜, 光干渉フィルター, 光導波路などへの応用が考えられている。また, LB 法により水面単分子膜を固体板に移行するとき, 流動配向により浸漬方向に対して膜分子が配列し, 光学的異方性を生じる場合がある。筆者らはメロシアン色素の J 会合体, フタロシアニン誘導体などの LB 膜について, 発色団の面内異方性を見いだした^{10), 48)}。長鎖メロシアン色素を種々のマトリックス脂質と混合して得た J 会合体 LB 膜の可視スペクトルを溶液のそれと比較して Fig. 19 に示す。膜中では発色団が二次元的なレンガ積み構造をとり, 長波長側にシフトした鋭い吸収と蛍光帯を示す。J 吸収帯の温度依存性から低エネルギー端に Urbach 則を適用すると, Fig. 20 に示すように一点に収束することがわかる。これから励起子エネルギーと格子との相互

Fig. 19 Absorption Spectra for the J-aggregate LB Films of [MC18] Mixed with Various Lipids, as Compared with the Solution Spectrum.

作用は小さく、蛍光は自由励起子からの輻射過程として理解される。J 会合体一層膜の蛍光減衰曲線を3つの寿命 τ_i と各割合 A_i を用いて、下記の式に適用できるように求めた。 $F(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ 主たる寿命は成分 τ_1 で5~11 ps と極めて速く、また J 会合体 LB 膜からビビリジニウム誘導体への電子移動は数 ps 以内に起きていることがわかった (Fig. 21)⁴⁹⁾。これらの事実は J 会合体の特異的な光機能と関連して興味深いものと考えられる。

6・2 フォトクロミック反応

単分子膜・LB 膜中では容易に発色団の高い局所濃度と特定の配列状態をとらせることができることから、膜中での特異的な化学反応が期待される。長鎖アゾベンゼン誘導体の場合、発色団が密に詰まって配列する *trans* 体の膜中では *cis* 化の反応は抑制され、*cis*→*trans* 反応が優先的に起こる。しかしながら、低い表面圧の単分子膜、あるいは適当な二次元的希釈剤を加えて膜中の発色団の充填状態を緩和すると可逆的な反応を示す傾向がある⁵⁰⁾。また包接機能をもつシクロデキストリン (CD) 長鎖誘導体にアゾベンゼンをゲストとして入れた LB 膜中では、 β -CD の空孔部の自由空間により可逆的な光異

Fig. 20 Plots of Logarithmic Absorption Coefficient to the Incident Photon Energy for the Low-energy Tail of the J-band at Various Temperatures.

性化反応が可能となる (Fig. 22)⁵¹⁾。スピロピラン長鎖誘導体 (SP) に紫外線を照射すると赤紫色のメロシアン (MC) に変わり、逆に MC に緑色光を照射すると無色の SP にもどる⁵²⁾。安藤らは2本のアルキル鎖をもつ SP とオクタデカンとの混合膜に35℃以上で紫外線を照射すると MC の J 会合体が形成され、逆反応が著しく抑制されることを見いだした⁵³⁾。最近、筆者らは Se を含む長鎖メロシアン誘導体 (MC 1) についてフォトクロミック反応を検討した結果、溶液中では MC 型が安定であるのに対して、水面上単分子膜では MC→SP 反応が優先的に起こり、また Fig. 23 に示すように、反応速度の表面圧依存性が認められ、MC 1 単分子膜の膨張膜から凝縮膜への転移点付近の表面圧における反応が優位であることがわかった⁵⁴⁾。

6・3 電気伝導の異方性

共役 π 電子系や電荷移動錯体を組織的に統合して配列制御させた LB 膜では、電気伝導度の異方性が期待できる。例えば、チオフェンオリゴマーや共役ポリエン構造をもつビキシンを脂肪酸塩 LB 膜に組み込んで、膜面に垂直に配向させると、電子またはホールの流れに方向性を与えることができる^{55), 56)}。ビフェロセンあるいは

Fig. 21 Fluorescence Decay Curves of the J-aggregate in LB Films Combined with Spacer and Acceptor Layers.

はフタロシアニン (PC) の長鎖誘導体の累積膜について、膜面に垂直な方向の伝導度 ($\sigma_{\perp}$) は $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と絶縁性であるが、平行方向のそれ ($\sigma_{\parallel}$) は 4~6 けたほど大きい値をもつ³²⁾。アルキル鎖長の異なるオクタアルキルフタロシアニンの累積膜の交流伝導度を Fig. 24 に示す。 $\sigma_{\perp}$ は著しい周波数依存性が見いだされ、かつアルキル鎖長の相違により伝導度の増加率は異なる。この周波数依存性は半導性の PC 環の層間を隔てているアルキル鎖をホッピングする電気伝導に基づくと考えられる。

Barraud らは、長鎖ピリジニウムと TCNQ との 1 : 1 錯体の Y 型累積膜を形成し、ヨウ素をドーブすると、面内導電率が $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達することを見いだした⁵⁷⁾。一方、川端らは、長鎖ピリジニウムと TCNQ との 1 : 2 錯体 (Fig. 25 a) および TMTTF と長鎖 TCNQ との 1 : 1 錯体 (Fig. 25 b) の LB 膜について、何もドーブすることなしに $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の面内導電率を得ている⁵⁸⁾。最近、TCNQ ラジカル塩を含む長鎖アゾベンゼン分子を用いて、照射光による異性化反応の制御により LB 膜中における導電率が変化することが見いだされ (Fig. 26)、光スイッチング機能をもつ導電性 LB 膜として興味をもたれている⁵⁹⁾。一方、ジチオレン錯体の長鎖アンモニウム塩の LB 膜では $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電率が得られているが、アルキル鎖が 3 本で中心金属を Au としたジチオレン錯体の LB 膜を電解酸化すると、Fig. 27 のように導電率は室温から 200 K 付近まで金属的な挙動をとり、 $30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達する⁶⁰⁾。

Fig. 22 Photoisomerization of Azobenzene Derivative Included in the Cyclodextrin LB Films.

Fig. 23 Surface Pressure Dependence of the Photochromic Reaction (MC1 $\rightleftharpoons$ SP1) in the Monolayer.

Fig. 24 Frequency Dependence of AC Conductivities of Octa-alkyl Pc Derivatives in the Films.

Fig. 25 Compounds for the Conducting LB Films.

Fig. 26 Conducting LB Films Controlled by UV-vis. Alternate Irradiation.

Fig. 27 Temperature Dependence of the Conductivity for the LB Film of R₃Au (dmit)₂.

7 おわりに

LB膜における光伝導、光励起エネルギー移動・電子移動、あるいは超薄絶縁膜として電界効果トランジスタや電界発光等における機能、また二次元磁性体等の低次元物性、LB膜による表面改質など様々な展開がなされているが、紙面の関係でここでは割愛する。一方、LB膜の実用化の観点からは高分子膜あるいはLB膜中における重合反応は重要な課題であり、それらについても活発に研究がなされているが、別の機会にゆずるとして、とりえず成書を参考にさせていただきたい¹⁾。その他、様々な機能性の膜形成分子が合成されており、超薄分子膜に係わる話題は基礎から応用にわたって多々あるが、ここでは筆者の興味を中心に限られた紙幅で記述したので、お許し願いたい。

(受付: 1996年4月30日, 受理: 1996年6月20日)

文 献

- 1) 福田・中原・加藤・柴崎“超薄分子組織膜の科学”講談社サイエンティフィク, (1993).
- 2) *Thin Solid Films*, 99 (1983); 133 (1985); 159-160 (1989); 178-180 (1989); 210/211 (1992); 242-244 (1994).
- 3) K. Fukuda, H. Nakahara, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, 54, 430 (1976).
- 4) H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 530 (1983).
- 5) B. Tieke, K. Weiss, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 129 (1984).
- 6) S. Henon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, 62, 936 (1991).
- 7) Z.H. Lu, H. Nakahara, *Chem. Lett.*, 1995, 117.
- 8) W. Liang, H. Nakahara, *Chem. Lett.*, 1995, 973.
- 9) D.H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science", Royal Soc. Chem., London, (1988) p. 178.
- 10) H. Nakahara, D. Möbius, *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 363 (1986).
- 11) H. Nakahara, H. Uchimi, K. Fukuda, N. Tamai, I. Yamazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 183, 345 (1990).
- 12) M. Furuki, S. Kim, L.S. Pu, H. Nakahara, K. Fukuda, 日本化学会誌, 1990, 1121.
- 13) E.E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, 68, 3918 (1978).
- 14) H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 160, 87 (1988).
- 15) A. Nakano, S. Shimizu, T. Takahashi, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 160, 303 (1988).
- 16) P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.*, 46, 1383 (1975).
- 17) P. Fromherz, *Biochim. Biophys. Acta*, 225, 382 (1971).
- 18) K. Fukuda, Y. Tanaka, H. Nakahara, K. Honzawa, T. Hayakawa, *Proc. 6th Intern. Conf. on LB films*, Canada, (1993).
- 19) M.L. Bender, M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry", Springer-Verlag, (1978).
- 20) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Tanaka, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Chem. Lett.*, 1988, 1.
- 21) H. Nakahara, H. Tanaka, K. Fukuda, M. Matsumoto, W. Tagaki, *Thin Solid Films*, in press (1996).
- 22) M. Ahlers, R. Blankenburg, D.W. Grainger, P. Miller, H. Ringsdorf, C. Salesse, *Thin Solid Films*, 180, 93 (1989).
- 23) S.A. Darst, H.O. Ribi, D.W. Pierce, R.D. Kornberg, *J. Mol. Biol.*, 203, 269 (1988).
- 24) K. Nagayama, *Nanobiology*, 1, 25 (1992).
- 25) "第4版 実験化学講座-13 表面・界面", 日本化学会編, 丸善 (1993) p. 168.
- 26) R. P-Biro, K. Hill, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2672 (1988).
- 27) T. Sakuhara, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 159, 345 (1988).
- 28) J.E. Riegler, J.D. LeGrange, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2492 (1988).
- 29) M. Sugi, N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, *Thin Solid Films*, 178, 157 (1989).
- 30) Y. Okahata, K. Ariga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1535.
- 31) T. Kawaguchi, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 133, 29 (1985).
- 32) H. Nakahara, K.Z. Sun, K. Fukuda, N. Azuma, H. Nishi, H. Uchida, T. Katsube, *J. Mater. Chem.*, 5, 395 (1995).
- 33) H. Kuhn, *J. Photochem.*, 10, 111 (1979); *Pure & Appl. Chem.*, 51, 341 (1979); 53, 2105 (1981).
- 34) A. Barraud, J. Leloup, A. Gouzerh, S. Palacin, *Thin Solid Films*, 133, 117 (1985).
- 35) E.G. McRae, M. Kasha, in "Physical Processes in Radiation Biology", L.G. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg, eds., Academic Press, New York, (1964) p. 23.
- 36) V. Czikkley, H.D. Forsterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 207 (1970).
- 37) H. Akutsu, Y. Kyogoku, H. Nakahara, K. Fukuda, *Chem. Phys. Lipids*, 15, 222 (1975).
- 38) H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 24 (1979).
- 39) J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai, T. Takenaka, *J. Phys. Chem.*, 94, 62 (1990).
- 40) C.W. Pitt, L.M. Walpita, *Thin Solid Films*, 68, 101 (1980).
- 41) H.R. Anderson, J.D. Swalen, *J. Adhesion*, 9, 197 (1978).
- 42) H. Oyanagi, M. Sugi, S. Kuroda, S. Iizima, T. Ishiguro, T. Matsumoto, *Thin Solid Films*, 133, 181 (1985).
- 43) D. Aotka, J. Stohr, J.P. Rabe, J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 88, 4076 (1988).
- 44) N. Ueno, K. Kamiya, K. Ogawa, H. Yonehara, M. Takahashi, H. Nakahara, K. Seki, K. Sugita, K. Fukuda, H. Inokuchi, *Thin Solid Films*, 210/

- 211, 678 (1992).
- 45) H. Nakahara, K. Fukuda, K. Seki, S. Asada, H. Inokuchi, *Chem. Phys.*, **118**, 123 (1987).
- 46) D.P.E. Smith, A. Bryant, C.F. Quate, J.P. Rabe, Ch. Gerber, J. D. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **84**, 969 (1987).
- 47) D.K. Schwartz, R. Viswanathan, J.A.N. Zasadzinski, *Langmuir*, **9**, 1384 (1993).
- 48) K. Ogawa, S. Kinoshita, H. Yonehara, H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 477.
- 49) H. Nakahara, H. Uchimi, K. Fukuda, N. Tamai, I. Yamazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183**, 345 (1990).
- 50) H. Nakahara, K. Fukuda, M. Shimomura, T. Kunitake, 日本化学会誌, **1988**, 1001.
- 51) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsumoto, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **160**, 33 (1988).
- 52) E.E. Polymeropoulos, D. Mobius, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 1215 (1979).
- 53) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **133**, 21 (1985).
- 54) H. Hama, A. Miyashita, K. Yamaoka, H. Nakahara, *Chem. Lett.*, **1996**, 313.
- 55) U. Schoeler, K.H. Tews, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5009 (1974).
- 56) T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Ando, A. Ohrani, T. Kaneko, K. Honda, *Thin Solid Films*, **160**, 67 (1988).
- 57) A. Ruaudel-Textier, M.V. Vandevyver, A. Barraud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 319 (1985); *Thin Solid Films*, **133**, 125 (1985).
- 58) T. Nakamura, F. Takei, M. Tanaka, M. Matsumoto, T. Sekiguchi, E. Manda, Y. Kawabata, G. Saito, *Chem. Lett.*, **1986**, 323.
- 59) H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Koizumi, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3080 (1989).
- 60) T. Nakamura, K. Kojima, M. Matsumoto, H. Tachibana, M. Tanaka, E. Manda, Y. Kawabata, *Chem. Lett.*, **1989**, 367.

例示した；例えば、荷電吸着膜に対する対立イオンの不吸着現象、混合界面活性剤で形成される錯体イオンの吸着量、不溶性単分子膜への浸透吸着、その他など。混合界面活性剤の溶液で起こる複雑な協同効果も表面組成と溶液内の組成との関係を明らかにさせることによって定量的に解析できることが示された。

(連絡者：田嶋和夫) Vol. 45, No. 10, 1043 (1996).

〔総説〕

非イオン界面活性剤系の相平衡の制御

國 枝 博 信・長谷川 新 浩

横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻

(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 番地)

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の相挙動は、温度の影響を大きく受ける。HLB 温度と呼ばれる温度で非イオン界面活性剤は、ミドル相マイクロエマルジョンを含む 3 相領域を形成する。このとき、界面活性剤の可溶性能力は最大になり、各相間の界面張力は極めて低下し、さらに乳化型が転相することが知られている。混合界面活性剤系での HLB 温度は、3 相領域の挙動を解析することで説明され、市販されている界面活性剤の HLB 値は HLB 温度から計算することができる。また、最大可溶性に及ぼす界面活性剤の混合効果について述べ、最後に、生体適合性界面活性剤であるショ糖脂肪酸エステルの特長ある相挙動についても述べる。

(連絡者：國枝博信) Vol. 45, No. 10, 1053 (1996).

〔総説〕

両親媒性分子の組織化と構造

下 村 政 嗣

北海道大学電子科学研究所 (〒060 札幌市北区北 12 条西 6 丁目)

二次元結晶工学に基づいて、アゾベンゼン発色団を有する一本鎖型両親媒性化合物からなる二分子膜の会合構造について議論した。疎水性相互作用をはじめとし、静電的相互作用、パイ電子間スタッキング、カチオン-パイ電子相互作用などの弱い分子間相互作用が二分子膜の構造形成要因であることが示された。二次元結晶工学の概念を用いて、種々の機能性二分子膜の分子設計が可能である。水素結合形成能を有する両親媒性化合物の分子認識性を利用した分子組織化に関する最近の研究も紹介する。

(連絡者：下村政嗣) Vol. 45, No. 10, 1063 (1996).

〔総説〕

超薄分子組織膜の構造制御と機能

中 原 弘 雄

埼玉大学理学部基礎化学科 (〒338 浦和市下大久保 255)

機能性分子組織膜の形成には、第一に水面上単分子膜中における分子の配向・充填状態ならびにドメイン構造の制御が必要である。そこでは下層水から脂質単分子膜やシクロデキストリン単分子膜への吸着および分子認識機能が利用できる。次に固体基板上に単分子膜を移しとる際に LB 法と水平付着法を駆使すると、官能基相互の配向・充填状態の制御された層状分子組織膜が形成でき、膜構造を反映した光学的・電気的性質や反応性が観測できる。

(連絡者：中原弘雄) Vol. 45, No. 10, 1073 (1996).