LB 累積膜の手法による有機超薄膜の分子分散制御

山崎 巖

Iwao Yamazaki, 北海道大学工学部

1. はじめに

複数個の分子が一定の配列と配向をもって並べられた分子組織体では、溶液、結晶などの均一分散系とは異なった化学反応、光化学反応が起こることが期待される。生体タンパク系にみられるような、極めて特異性が高く連鎖的に起こる化学反応はまさにこのような分子組織体でこそ起こり得る現象であろう。生体系をはじめとして一般に高分子系において、分子集団の配列、配向を制御し特異的な分子環境をつくり出すことは高分子化学の目標とするところであろう。本稿では LB 膜における分子集団構造の制御について、主として筆者らのこれまでの研究の中から二、三の例を紹介したい。

2. LB 膜の構造と機能分子の分散

LB 膜は、ステアリン酸などの両親媒性化合物を清浄な水面上に単分子膜として展開し、一方から加圧することにより凝縮膜を形成させ、これを固体基板上に移し取ってつくられる累積多層膜である¹⁾。この手法によれば比較的任意にヘテロ分子積層体を作製することができることから、最近では基礎から応用に至る広い分野において興味をもたれている²⁾。この LB 膜の中に機能色素分子を分散させたとき、ふつうには機能分子は膜中に均一に分散すると考えるのであるが、実際には分子間相互作用により分子は互いに寄り集まり不均一分布構造をとる。例えばピレン系 LB 単分子膜・多層膜においては、不均一分散をとる結果、ピレン分子はさまざまな会合状態をとり、光化学的な反応過程を複雑なものとし³⁾、またこれを光機能材料として用いる場合、機能効率を低下させる原因にもなる。

この現象はピレン LB 膜に限らず一般的であり、この不均一構造はフラクタルあるいは類似の構造をとることがわかってきている^{4),5)}。本稿ではこの LB 膜中のゲスト分子の分布構造がある程度制御し得ることを示したい。

3. LB 膜化合物の分子構造による制御⁶⁾

ステアリン酸、パルミチン酸などの LB 単分子膜中に機能分子を分散させるとき、発色団分子が膜の中心に位置するかあるいは膜の外に突出した配置をとるかによって、分散の形態は変わることが期待される。そこで、鎖長の異なるピレン長鎖脂肪酸と種々の長鎖脂肪酸とを組合せて混合 LB 膜をつくり、ピレン環の長鎖脂肪酸の長軸方向における相対位置を変化させることによってどのように分布構造が変わるかについて調べた。

試料は、図 1 に示すようなピレンヘキサデカン酸 (Py 16)、ピレンドデカン酸 (Py 12) およびピレンデカン酸 (Py 10)、および 6-(4(6)-(1-ブチル)-1-ピレンニル)ヘキサン酸 (4Py 6)、希釈剤としてアラキシン酸、ステアリン酸およびパルミチン酸を用い、種々の組合せによる混合 LB 膜について調べた。ここでピレン長鎖脂肪酸の鎖長 (b) の希釈剤の鎖長 (a) に対する比を埋め込み比 (b/a) と呼ぶことにすると、これらの試料は 2 つのグループに分けられ、1.0 以上のものす

山崎 巖 北海道大学工学部合成化学工学科 (060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目) 教授、理博 1970 年北大大学院理学研究科博士課程修了。北大応用電気研助手、1980 年岡崎国立共同研究機構分子科学研助教授を経て、1988 年より教授。現在の研究は分子組織体の光化学と分子デバイスへの応用。〈趣味〉音楽、地図を眺めること

Structural Controls of Polymer Films by Means of Langmuir-Blodgett Techniques

図 1 長鎖脂肪酸と長鎖アルキルピレンにおける鎖長の比較

図 2 ピレン LB 膜の蛍光スペクトル

なわちピレン環が膜の上に突出している第1グループ, Py 16-パルミチン酸 (Py 16/Pa, $b/a=1.2$), Py 16-ステアリン酸 (Py 16/St, $b/a=1.1$), および, 1.0 以下のものすなわちピレン環が単分子膜の内に埋め込まれている第2グループ, Py 16-アラキシン酸 (Py 16/Ar, $b/a=0.95$), Py 12-アラキシン酸 (Py 12/Ar, $b/a=0.74$), Py 10-アラキシン酸 (Py 10/Ar, $b/a=0.63$) および 4 Py 6-アラキシン酸 (4 Py 6/Ar, $b/a=0.42$) の混合膜について, ピレン濃度 0.1~20 mol% の LB 膜を作製した。

図 2 a に 2 層系 20 mol% Py 16-Pa ($b/a=1.2$) の蛍光スペクトルを示す。379 nm 付近の振動構造をもつモノマーおよび 470 nm 付近の強いブロードな蛍光帯がみられる。これまでの研究からブロードな蛍光帯は 2 つの型のエキシマーに起因することがわかっており, 弱い分子間相互作用によってつくられ, 分子間距離が離れたエキシマーに帰属される蛍光帯 E_1 (430 nm), および通常のサンドイッチ型エキシマー蛍光帯 E_2 (470 nm) から成る。一方 4 Py 6/Ar ($b/a=0.42$) (図 2 b) ではエキシマー蛍光は非常に小さい。エキシ

マー蛍光の相対強度は LB 膜中のピレンの不均一分散度の指標を与えている。

図 3 にモノマー蛍光とエキシマー (E_2) 蛍光の強度比のピレン濃度に対するプロットを示す。4 Py 6/Ar を除いていずれもピレン濃度の増大とともにエキシマー蛍光が増大している。このことは埋め込み比が 0.7~1.2 程度の変化では, いずれもピレンの分散は不均一性の強い分散であることを示している。さらにこの図を詳細に見ると, 埋め込み比が小さいほどエキシマーの相対強度が大きいたことがわかり, 長鎖脂肪酸 (希釈剤) で囲まれた膜面内のケージの中では会合体形成が起こりやすいが, ピレン環の膜面からの突出が大きくなると, 会合体形成が妨げられることを意味している。一方, 4 Py 6/Ar では最大濃度においてもエキシマー蛍光の寄与は非常に小さく, 均一分散をとることを示している。これはピレンの両端に長鎖アルキル基が付加すると, ピレンどうしの分子間相互作用 (引力) よりもアルキル鎖の引力が勝って均一分散となると考えられる。エキシマー E_1 蛍光帯についても同様な挙動を示す。

図3 ピレン LB 膜におけるエキシマー (E_2) 蛍光とモノマー蛍光の強度比

最近、伊藤、山本ら(京大工)は、上に示した低分子化合物を重合したものに対応する高分子化合物を用いて、ピレン、アントラセンおよびフェナントレンを含むいわゆる高分子 LB 膜を作製している^{7),8)}。蛍光スペクトルでは、高いゲスト分子濃度においてもモノマー蛍光のみが現れ、また蛍光減衰曲線はいずれも単一指数関数減衰を示し、純粋な均一分散型 LB 膜をつくることに成功している。この手法は機能性 LB 膜の応用を考えるうえで極めて注目値する。

4. シクロデキストリン LB 膜による構造の制御⁹⁾

シクロデキストリン (CD) は数個のグルコースが環状に連なった円筒状分子であるが、この円筒の中の直径 5~8 Å の空孔に種々の機能分子が包接されることから、多くの応用研究がなされている。最近、川端、松本、矢部(化技研)、太垣(大阪市大)、中原、福田(埼玉大)らは、この CD の長鎖アルキル体を合成しその LB 膜化に成功した^{10),11)}。この CD-LB 膜を用いるならば、図 4 に示すように CD の個々の空孔に機能分子が埋め込められて均一分散型の LB 膜を得ることが期待される。ここではピレン CD-LB 膜を用いてピレン分子の膜中の分布状態について調べ、前節で示した通常のピレン LB 膜と比較した。

β-シクロデキストリン (CD) と 1-ピレンブタン酸 (Py 4) を種々の混合比で含むクロロホルム溶液を用いて単分子膜を水面上に展開し、CD の 1 層膜および 2 層膜を無蛍光石英板 (アラキ酸 5 層累積) に累積した。図 4 に Py 4 と CD との種々の混合比の LB 膜の蛍光スペクトルを示す。50 および 91 mol% ではエキシマー (E_1 および E_2) 蛍光が現れ、必ずしもピレ

図4 シクロデキストリン LB 膜の構造模式図と蛍光スペクトル

ンは CD 中に包接されていないで、膜表面に吸着している部分も多いことを示しているが、10 mol% 以下ではエキシマー蛍光がほとんど現れず、均一分散性の高い LB 膜を形成していることがわかる。このことは図 2 に示した通常のピレン LB 膜と比較すると明らかである。モノマー蛍光に関する蛍光減衰曲線 (図 5) をみると単一指数関数減衰に近い。同様な濃度のピレンを含む通常の LB 膜では蛍光減衰は著しく速くなり、不均一分散の結果として起こるピレンの二量体あるいは高次の会合体によって消光を受けていることがわかる。

5. 結 語

LB 膜は比較的任意にまた容易にヘテロ分子積層体をつくることのできるので実験段階におけるモデル物質系として重要な役割をもっているが、欠点はゲスト機能分子が不均一分散をとることであった。しかしここに示した二、三の例では、次の 2 つの要因を考慮することによってこの欠点を解決する方法を与えている。すなわち、(1) LB 膜分子の長鎖アルキル基の寄与を大きくして発色団分子の運動自由度を制限し、ま

図5 ピレン・シクロデキストリン LB 膜 (濃度 9 mol%) およびピレン LB 膜 (濃度 14.8 mol%) の蛍光減衰曲線

たアルキル鎖どうしの分子間相互作用を大きくすること、(2) シクロデキストリン LB 膜にみられるように、媒体分子と 1:1 の錯体をつくり物理的に発色団分子間距離を離すこと、である。このような改良によって今後、LB 膜を用いた研究は第二の段階に進むことができると考えられる。

文 献

- 1) 福田清成, 中原弘雄: 化学総説 No.40, 分子集合体—その組織化と機能, 日本化学会編, 学会出版センター (1983) p.82
- 2) Langmuir-Blodgett Films 4, eds. by K. Fukuda, M. Sugi Elsevier, London (1989)
- 3) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki: *J. Phys. Chem.*, **92**, 3572 (1987)
- 4) N. Tamai, T. Yamazaki, I. Yamazaki: *J. Can. Phys.*, **68**, 1013 (1990)
- 5) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki: *J. Phys. Chem.*, **94**, 516 (1990)
- 6) 角 克宏, 山崎トモ子, 玉井尚登, 山崎 巖: 光化学討論会 (1987)
- 7) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto: *Macromolecules*, **23**, 4047 (1990)
- 8) S. Ito, K. Kanno, S. Ohmori, Y. Onogi, M. Yamamoto: *Macromolecules*, **24**, 659 (1991)
- 9) 山崎 巖, 玉井尚登, 山崎トモ子, 川端康治郎, 田中基雄, 太垣和一郎, 中原弘雄, 福田清成: 日本化学会第 56 春季年会 (東京), 1988
- 10) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Tanaka, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda: *Chem. Lett.*, **1** (1988)
- 11) H. Niino, A. Yabe, A. Ouchi, M. Tanaka, Y. Kawabata, S. Tamura, T. Miyasaka, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda: *Chem. Lett.*, 1227 (1988)

「入門レーザー応用技術—有機・高分子材料」

編 集 高分子学会 発 行 共立出版 (株)

体 裁 A5 版 216 頁 初版 1,500 部

定 価 3,399 円 (本体価格 3,300 円)

編集委員会 委員長 加藤政雄 (東理大基礎工) 副委員長 戸嶋直樹 (東大工)

委 員 大野弘幸 (農工大工), 雁野幸生 (富士フイルム),
平塚廣明 (NTT 基礎研), 渡辺順次 (東工大工)

<対象> 大学院マスタークラスの初心者理解できるように平易に解説した入門書

<内容> I. 序論 1) レーザーとは 2) レーザーで何ができるか (展望も含む) 3) 新しいレーザー化学の展望 II. 高分子溶液の解析 1) 動的光散乱 2) ナノ秒時間分解吸収分光 3) 高分子コロイド・凝縮系のピコ秒レーザー時間分解蛍光分光 4) ピコ秒およびフェムト秒時間分解蛍光分光 III. 高分子固体の解析 1) 光散乱による固体構造解析 2) 光音響分光 3) 高分子表面・界面層の動的特性解析 4) 非線形光学材料の性能解析 IV. 情報技術への応用 1) フォトンエコー分光と PHB 材料 2) エキシマレーザーリソグラフィ 3) ホログラフィー 4) アブレーション

申込方法 書名, 氏名, 勤務先, 連絡先, 電話番号, 会員番号をハガキに明記しお申し込み下さい。

申込先 [104] 東京都中央区築地 2-4-2 高分子学会 出版係 ☎ 03-3543-3772 Fax 03-3545-8560