

氏 名	塚本 修
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学 位 記 号 番 号	博理工甲第 663 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	機能性色素を吸着したカチオン性 Langmuir-Blodgett 膜の構造と反応特性との相関についての研究
論 文 審 査 委 員	委員長 教 授 永澤 明 委 員 准教授 坂本 章 委 員 教 授 上野 啓司 委 員 教 授 久保 由治

論文の内容の要旨

緒言

本研究では、カチオン性の両親媒性物質として ODA, (*p*-Phenylene dimethyl-ene) bis (octadecyldimethylammonium) Dibromide (*p*-PODB) 並びにそれらの混合物を用いて、Langmuir 膜への気-液 pyranine 分子の吸着挙動の検討を表面圧 - 面積 (π -A) 等温線, Brewster 角光学顕微鏡による観察および in-situ における可視吸収スペクトル, in-plane X 線回折から行い, それらの LB 膜 (M-LB 膜) の作成を行うと共に, ODA, *p*-PODB, 混合膜の LB 膜を pyranine 色素水溶液に浸漬させることで, 浸漬吸着膜 (I-LB 膜) の作成を行った. 分光学的手法並びに X 線回折の手法を用いて, 得られた M-LB, I-LB 膜の構造についての検討を行った. 更にパルスレーザー光を用いた蛍光寿命測定からそれぞれの LB 膜中の光励起状態プロトン移動について解析を行い, 膜構造と光反応性についての検討を行うと共に膜構造・配向制御の可能性について研究を行った.

1. カチオン性 Langmuir 膜への pyranine 色素分子の吸着挙動

ODA の pKa は約 9.9 であり, 蒸留水上では安定な単分子膜を形成しない. 一方, pH10 の下層水上において ODA は典型的な固体凝縮膜の形成が見られた. 下層水に pyranine 分子を含む系では, 色素分子の吸着により, 分子面積が増大した単分子膜 (極限面積 0.48 nm^2) を形成し, ODA の極限面積が 0.22 nm^2 , CPK モデルから見積った pyranine 分子平面の面積は 0.63 nm^2 から, 2 つの ODA 分子間に傾いて吸着していると考えられる.

また, in-situ の in-plane X 線回折の測定を行ったところ pH6.2 の色素水溶液上では炭化水素が密に充填していないため明確なアルキル鎖の格子間隔を示す回折線は観察されなかった. 下層水に色素を含む場合には, アミンのプロトネーションがないにも関わらず 0.05 nm^2 ほど吸着による面積の増加が確認された. また, in-plane X 線回折の in-situ 測定から表面圧 25 mNm^{-1} でそれぞれの単分子膜のアルキル鎖の格子間隔見積った. pH10 の NaOH 溶液及び色素水溶液上で 2 次元面内格子間隔は 4.17 \AA , 4.22 \AA と見積られ, 典型的なアルキル鎖の充填状態を示すことから吸着した色素分子は単分子膜の下にもぐりこむ形で吸着していることが予想される. さらに, この pH10 の下層水上で表面圧変化における面内格子間隔と BAM 像から, 0 mNm^{-1}

において単分子膜の展開、溶媒蒸発の過程において形成したと考えられる固体凝縮相のドメインが観察される。また、ODA 単分子膜の可視吸収スペクトルの測定から、表面圧 0mNm^{-1} においてすでに 570nm に会合体形成を示唆するブロードなバンドが観測されたが、スペクトルの表面圧依存性はみられないことから色素分子は膜物質展開時において、表面圧の変化には依存しない安定な会合体を形成することが示唆された。

二本鎖の *p*-PODB 単分子膜では蒸留水および水酸化ナトリウム水溶液上では不安定な液体膨張膜を形成する。下層水に色素を含む系では圧縮率は非常に小さくなり液体凝縮膜への変化がみられ、均一な単分子膜の形成が BAM 像から観察された。*p*-PODB 単分子膜の可視吸収スペクトルは ODA 単分子膜と同様に 550nm にバンド中心を持つ表面圧変化に依存しない会合体形成を示唆するバンドが観察された。ODA:*p*-PODB = 2:1 混合膜の系では、pH 10 の NaOH 水溶液上では非常に不均一な単分子膜を形成していることが BAM 像から観察されるが色素水溶液上では、色素分子の吸着による分子面積の増加が観察され、BAM 像からは均一な単分子膜形成が見られた。単分子膜の吸収スペクトルは 570nm のバンドおよび 440nm のショルダーをもつバンドが見られた。これらのことから不安定なカチオン性単分子膜でもアニオン性色素分子を吸着することによって均一な単分子膜を形成することが示され、固体基板上への累積による秩序性の良い色素吸着膜の作成が期待できることが見出された。また、展開される両親媒性化合物に依存した pyranine 色素分子の会合体形成が確認された。

2. I-LB 膜, M-LB 膜の構造評価

pyranine 分子が吸着した Langmuir 膜を固体基板に垂直浸漬法を用いて M-LB 膜の作成を行った。またカチオン性 LB 膜を pyranine 水溶液に浸漬させ I-LB 膜を作成した。これらの pyranine 吸着 LB 膜の構造を偏光可視吸収スペクトル, out of plane, in-plane X 線回折, 赤外分光法から評価を行った。M-LB 膜は典型的な Y 膜構造を取っており、さらに pyranine 分子は LB 膜層間においてかなり傾いた pyranine 分子の配向を取っていることが示唆された。一方、I-LB 膜では ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1 I-LB 膜共に浸漬条件の濃度依存性には関係なく pyranine 分子の吸着による層状構造の再配列から形成される指組構造を示唆する回折線 (ODA : 3.84nm , ODA:*p*-PODB = 2:1 : 3.54nm) が観察される。ODA I-LB 膜の In-plane X 線回折では明確な浸漬条件の濃度依存性がみられる。浸漬条件 1×10^{-4} , $5 \times 10^{-5}\text{M}$ では ODA LB 膜と比較してわずかに膨張したブロードな 0.42nm の回折線が見られ、浸漬条件 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ では 0.43nm , 0.39nm と斜方晶系を示す明確な回折線が観測される。浸漬条件によって炭化水素鎖の充填状態が異なり、この結果は ODA I-LB 膜の偏光可視吸収スペクトルから得られる pyranine 分子の面内配向が浸漬条件によって異なる結果と一致し、吸着膜中の色素分子は指組構造中のアルキル鎖間に配向していると考えられる。これまでに吸着膜中の色素分子の配向は分子構造に依存するとされていたが、これらのことから適切な浸漬条件を選択することで、吸着膜中の炭化水素鎖の充填状態、および色素分子の面内配向を制御できる可能性が示唆された。

3. pyranine 吸着膜の励起状態プロトン移動

pyranine 吸着 LB 膜の蛍光スペクトル及び蛍光寿命測定から、LB 膜中での励起状態プロトン移動に関して評価を行った。蛍光スペクトルから、M-LB 膜中では層間で平面に配向した pyranine 分子の相互作用により Excimer の生成が示唆される。一方、I-LB 膜中では色素分子のアルキル鎖中の配向から Excimer の形勢は見られなかった。また蛍光寿命においても M-LB 膜では色素分子が密な分子配向により非常に短い寿命を持つ一方で、I-LB 膜ではアルキル鎖の充填状態の秩序性が蛍光寿命に大きく影響を与えることが示された。蛍光寿命の解析から求めた励起状態プロトン移動の速度定数は、水溶液中 ($k_{\text{PT}}=8.7\text{ns}^{-1}$, $k_{\text{r}}=7.2\text{ns}^{-1}$) と比較して M-LB 膜 ($k_{\text{PT}}=10.8\text{ns}^{-1}$, $k_{\text{r}}=9.24\text{ns}^{-1}$) では大きい。pyranine 分子の励起状態プロトン移動度

は置換基であるスルホン基の電子吸引性より高められるという報告から M-LB 膜の大きい速度定数は色素の分子間相互作用が置換基効果と同様な役割を果たしていると考えられる。また、I-LB 膜の速度定数 ($k_{PT}=3.15 \text{ ns}^{-1}$, $k_r=4.25 \text{ ns}^{-1}$) は水溶液系と比較して小さい。これは色素の分子間相互作用が指組構造中の pyranine 分子が拘束されているためにプロトン移動の阻害と思われる。

4. まとめ

カチオン性 LB 膜 (ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1, *p*-PODB) に対する pyranine 分子の吸着特性は膜物質の組成比、吸着条件等に大きく依存することが示された。純水上において安定な単分子膜を形成せず固体基板への累積も非常に困難なカチオン性の Langmuir 単分子膜でも下層水からの静電的相互作用による色素分子の吸着より安定な単分子膜を形成し、固体基板に累積が可能になる。

また、pyranine 分子が吸着した Langmuir 膜を累積した M-LB 膜は層間に pyranine 分子が傾いて配向する構造であり、カチオン性 LB 膜を pyranine 水溶液に浸漬することで作成した I-LB 膜では指組構造を取り、pyranine 分子は指組構造から生ずるスペースに配向している。さらに I-LB 膜では炭化水素鎖の充填状態の秩序性・吸着膜中の色素分子配向は浸漬条件に大きく依存することが示された。励起状態での吸着膜中の反応性は膜構造を反映しており、膜構造と機能性の相関関係が示された。これらの結果は分子集合体中の反応制御について有益な知見を与えるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

本学位論文では、カチオン性単分子膜および Langmuir-Blodgett 膜（以下、LB 膜）への、機能性色素ピラニン分子の吸着挙動、ピラニン吸着 LB 膜構造と光物性との相関について、主として表面圧 - 面積等温曲線測定、Brewster 角光学顕微鏡（以下、BAM）、X 線回折、各種分光測定を用いて明らかにし、以下のようない知見を得ている。

第 1 章は序論である。LB 膜研究の歴史から始まり、水面上単分子膜、LB 膜への機能性分子の吸着現象に関する背景や現状について語り、本研究の目的とその意義について述べている。

第 2 章では、種々のカチオン性水面上単分子膜へのピラニン分子の吸着挙動について説明されている。純水 (pH 5.8)、水酸化ナトリウム水溶液 (pH 10)、および 1×10^{-4} M ピラニン水溶液 (pH 6.2, 10) 上にカチオン性両親媒性化合物をクロロホルム溶液 (10^{-4} M) から展開し、表面圧 - 面積等温曲線（以下、 $\pi - A$ 等温曲線）、BAM 観察、in-plane X 線回折、および可視吸収スペクトルの *in-situ* 測定を行い、各水溶液上に形成される単分子膜を評価している。静電反発により水溶液上の気 - 液界面に吸着しているピラニン分子だが、カチオン性単分子膜を展開することで静電反発が解消され、密に吸着することが示された。ODA 単分子膜では展開する色素水溶液の pH と、アルキル鎖の充填状態の秩序性についての顕著な依存性が示され、これは $pK_a = 9.9$ である ODA の各水溶液上におけるプロトン付加の程度によるものと説明された。また、可視吸収スペクトルの *in-situ* 測定で、単量体の吸収帯 460nm から大きく長波長シフトした、570nm に極大を持つ広幅な吸収帯が観測されることから、単分子膜に吸着した一部のピラニン分子が会合体形成をすることによるものと説明された。二本鎖長鎖アンモニウム塩である *p*-PODB 単分子膜では、蒸留水および水酸化ナトリウム水溶液上では圧縮率の大きい $\pi - A$ 等温曲線を示し、BAM 像においても明確なドメインが観察されず、不安定な液体膨張膜が形成していることが示唆された。一方で、下層水にピラニンを含む系では、単分子膜の圧縮率は非常に小さくなり、液体膨張膜から液体凝縮膜への変化がみられた。BAM 像においても、 0 mNm^{-1} からドメイン形成が観察されるとともに、圧縮による均一な単分子膜の形成が観察された。*p*-PODB 単分子膜の可視吸収スペクトルには、ODA 単分子膜と同様に、550nm に吸収帯中心をもつ吸収帯が観察されたが、これは表面圧の変化には依存しない単分子膜に吸着しているピラニン分子の会合体形成を示唆するものと説明された。ODA:*p*-PODB = 2:1 混合膜の系では、pH10 の NaOH 水溶液上で非常に不均一な単分子膜を形成していることが、BAM 像で観察された。ピラニン水溶液上での $\pi - A$ 等温曲線から、色素分子の吸着による分子面積の増加が示唆され、BAM 像からは均一な単分子膜形成が見られた。ODA にプロトンが付加している pH6.2 の水溶液上では、二本鎖の *p*-PODB 単分子膜と同様な色素分子の吸着による圧縮率の減少が観察された。単分子膜の吸収スペクトルには、570nm の吸収帯および 440nm の肩吸収帯が見られ、低波長側の肩吸収帯においては、表面圧の増加に伴い吸収強度が小さくなる傾向が観測された。不安定なカチオン性単分子膜でも、ピラニンのようなアニオン性色素分子を吸着することによって均一な単分子膜を形成することが示され、固体基板上への累積による秩序性の良い色素吸着膜の作成が期待できることが見出された。また、展開される両親媒性化合物に依存したピラニン分子の会合体形成が確認された。

第 3 章では、ピラニン吸着膜の作成及び膜構造の評価について記述されている。ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1 単分子膜を下層水の温度 20°C 、表面圧 45 mNm^{-1} で垂直浸漬法 (LB 法) を用いて固体基板上に 9 層写し取って作成したカチオン性 LB 膜を、 1×10^{-4} (pH 3, 6.2, 10)、 5×10^{-5} 、および 1×10^{-5} M のピラニン

色素水溶液に浸漬し、純水でリンスすることで I-LB 膜が作成された。また、NaOH 水溶液上の *p*-PODB 単分子膜は、垂直浸漬法による累積が困難であったため、水平付着法を用いて表面圧 30.2 mNm^{-1} にて累積を行い、累積膜を $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ピラニン水溶液 (pH 3, 6.2, および 10) に浸漬することで I-LB 膜を作成した。M-LB 膜は、pH 6.2, 10 のピラニン水溶液上で表面圧 25 mNm^{-1} にて ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1, *p*-PODB 単分子膜を 21 層累積することで作成された。M-LB の可視吸収スペクトルでは Langmuir 膜において $550 \sim 570 \text{ nm}$ にみられた会合体由来のバンドは見られず、これは累積過程 (基板転写, 乾燥過程) にピラニン分子の再配向が起こるものと考察された。I-LB 膜では、浸漬条件によって異なるスペクトルが観察され、浸漬条件による LB 膜中での異なる色素分子の集合状態が示唆された。LB 膜の偏光可視吸収スペクトルを測定から、入射角 0° で浸漬条件 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (pH 6.2) の ODA I-LB 膜に偏光依存性が観測され面内異方性が確認された。またその他の I-, M-LB 膜では入射角 0° における偏光依存性が確認されず、ピラニン分子の面内配向が等方的な 1 軸配向を取っていることが分かる。また、入射角 45° ではどの吸着膜でも明確な偏光依存性 (二色比 $R = 0.6 \sim 0.8$) が見られ、ピラニン分子の短軸、長軸方向の遷移モーメントに関して傾いた配向を取っていることが確認され、短軸の配向角を粗く見積ったところ基板の法線方向に対して $50 \sim 85^\circ$ 程度とかなり傾いた配向を取っていることが示された。

さらに、out of plane, in-plane X 線回折から吸着膜の格子構造が議論された。In-plane X 線回折から ODA LB 膜では Langmuir 膜の面内格子間隔 (0.41 nm) よりも層状構造形成での歪によると考えられる $0.39, 0.42 \text{ nm}$ の斜方晶系の炭化水素の充填状態を示す回折ピークが、一方その他のカチオン性 LB 膜、M-LB 膜では典型的なアルキル鎖の格子間隔 (0.42 nm) を示す回折ピークが観測された。Out of plane X 線回折からは ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1 LB 膜では典型的な head to tail 型の 2 分子膜である Y 膜構造を示す回折線が観測され、見積られた ODA M-LB LB 膜の 2 分子層の長周期は $5.37 (\text{pH } 6.2), 5.52 (\text{pH } 10) \text{ nm}$ であり ODA の 2 分子長 4.8 nm と比較すると $0.57 \text{ nm} (\text{pH } 6.2), 0.72 \text{ nm} (\text{pH } 10)$ と大きく、ピラニン分子は厚さ約 0.25 nm を考慮すると LB 膜層間においてかなり傾いた配向を取ることが示唆された。一方、in-plane X 線回折からどの M-LB 膜でも密なアルキル鎖の充填状態を示す 0.42 nm の格子間隔を示す回折線が観測され、特に pH 6.2 のピラニン水溶液上でルーズな ODA 単分子膜の累積では固体基板移行時もしくは乾燥過程においてアルキル鎖の密な充填への膜の再配列が示唆される。ODA:*p*-PODB = 2:1 混合膜に於いても ODA LB 膜への吸着と同様な結果が見られた。*p*-PODB 膜の長周期は 3.5 nm , M-LB 膜では $4.40 (\text{pH } 6.2), 4.01 (\text{pH } 10) \text{ nm}$ であり、*p*-PODB の分子長 2.6 nm とから考えると、*p*-PODB のフェニル基によって生ずるスペースを埋めるようにアルキル鎖が指組構造をとり、*p*-PODB M-LB 膜の長周期の増加 $0.90 \text{ nm} (\text{pH } 6.2), 0.51 \text{ nm} (\text{pH } 10)$ から考えると、ピラニン分子は他の M-LB 膜と同様にかなり傾いており、LB 膜の層間に配向していることが示唆された。

また、I-LB 膜での out of plane X 線回折では、ODA, ODA:*p*-PODB = 2:1 I-LB 膜共に浸漬条件に関係なく、ピラニン分子の吸着による層状構造の再配列から形成される指組構造を示唆する回折ピーク (ODA : 3.84 nm , ODA:*p*-PODB = 2:1 : 3.54 nm) が観察された。I-LB 膜の構造は吸着する色素分子の構造のみに依存するという過去の報告と一致したが、ODA I-LB 膜の In-plane X 線回折から明確な浸漬条件の依存性が見られ、 $1 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ では ODA LB 膜と比較してわずかに膨張した広幅な 0.42 nm の回折ピークを示す。浸漬条件 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ では $0.43 \text{ nm}, 0.39 \text{ nm}$ と斜方晶系を示す明確な回折ピークが観測され、浸漬条件により炭化水素鎖の充填状態の秩序性が異なるという新たな知見を得ている。この結果は ODA I-LB 膜の偏光可視吸収スペクトルから得られるピラニン分子の面内配向の結果と一致し、吸着膜中の色素分子は指組構造中のアルキル鎖間に配向していると説明された。一方、ODA:*p*-PODB = 2:1 I-LB 膜では浸漬条件によるアルキル鎖の重点状態の違いは見られず、これは *p*-PODB のかさ高い置換基やフェニル基が与えるスペースにピラニン分子が吸着することでアルキル鎖の充填状態に影響を与えないと説明された。

第4章では、ピラニン吸着膜の光励起状態について議論されている。ピラニン吸着膜の蛍光スペクトルの測定では、440nmのピラニン分子の発光 (PyOH^*) および励起状態でプロトンが脱離したことに起因する510nmのピラニン分子の発光 (PyO^*) が観測され、LB膜中での励起状態プロトン移動が示された。また、M-LB膜では、これらの発光のほかに580nmの発光も観測され、層間に配向したピラニン分子同士によるエキサイマー形成と説明された。

また、励起状態の過程を観測するために、短パルスレーザー光を用いて蛍光減衰を測定した。得られた蛍光減衰を、double exponential 関数で fitting して、蛍光寿命が見積られた。M-LB では I-LB 膜と比較して非常に速い減衰を示すことが示され、これまでに集合体内の蛍光寿命は色素分子間の $\pi-\pi$ 相互作用が関連しているという報告を考慮すると、M-LB 膜中でのピラニン分子の短い蛍光寿命は層間に配向している色素分子間の相互作用が強く働くことによるものと説明された。また、I-LB 膜では M-LB 膜と比較して長い蛍光寿命を持ち、これは指組構造中に色素分子が配向しているために色素分子間の相互作用がアルキル鎖によって弱められるためによるものと説明されている。蛍光寿命の解析から、励起状態プロトン移動に関する速度定数 (k_{PT} : プロトン移動過程, k_{r} : 再結合過程) を求めた。水溶液中の速度定数 ($k_{\text{PT}}=8.7\text{ns}^{-1}$, $k_{\text{r}}=7.2\text{ns}^{-1}$) と比較して、M-LB 膜 ($k_{\text{PT}}=10.8\text{ns}^{-1}$, $k_{\text{r}}=9.24\text{ns}^{-1}$) では同程度であるが、I-LB 膜の速度定数 ($k_{\text{PT}}=3.15\text{ns}^{-1}$, $k_{\text{r}}=4.25\text{ns}^{-1}$) は水溶液系と比較して小さい。ピラニン分子がシクロデキストリン中に包接された系や、CTAB ミセル中に存在している系などでは小さい速度定数をもつという報告などを考慮すると、I-LB 膜の小さい速度定数は、指組構造中に生ずるスペースにピラニン分子が拘束されているために、プロトン移動が阻害されるためであると説明された。

第5章では、本研究の総括が述べられている。

本研究は、分子集合体中の物性に関して重要な一側面を解明したものであり、表面・界面科学分野、特に分子組織の動的制御に関する研究分野に対する学術的なインパクトを与えたと考えられ、科学的・技術的な貢献度は高い。