

界面薄膜中における化学反応

理学部化学科 福田 清 成

二相の界面はエネルギー的にも分子論的にも、相の内部とは異なる著しい特性を示す。そこには特定の分子が濃縮され、かつ秩序ある配向をとって並び、さらに分子の分極や活性化が起こることもある。固体表面における吸着層が触媒反応に重要な役割を果たすことはよく知られているが、本稿では、水面上の単分子膜および、それを固体表面に積層した累積膜(LB膜)中での化学反応に話題をしばり、筆者らの研究を中心に紹介する。

長い炭化水素鎖のような疎水基の一端に適当な親水基を含む両親媒性分子は、気/水または油/水界面に配向して安定な単分子膜を形成する。それは不均一系の界面で起こる諸現象を理解するための最も単純化されたモデルとして、極めて有効な研究手段を提供してくれる。例えば、界面反応の特徴として、分子の配列効果に基づく反応の促進や生成物の構造規制などが期待されるが、水面単分子膜では、膜の圧縮・拡張という操作により、分子の充填や配向を容易に制御することができ、また累積膜では、二次元面内に加えて垂直方向の官能基間距離を調節し得るから、化学反応に対する分子配列の影響を調べるのに好適な材料となる。反応過程の追跡には、表面圧、面積、表面電位、表面粘性などの変化を利用できるが、最近では各種の分光学的測定が強力な手段となっている。

生体内における高分子生成過程が、おだやかな条件のもとで、驚くべき速度と際立った立体特異性をもって進行することは周知の事実であるが、そこでは、複雑微細に入り組んだ不均一系の界面や生体膜中における、高度に組織化された分子集団の配置が重要な役割を担っていると推測される。筆者らは長年にわたり、界面薄膜中におけるビニル、ジエン、トリエンおよびジイン型長鎖単量体の付加重合、ならびにアミノ酸長鎖エステルの重縮合を研究し、単量体分子の配列効果を明らかに

してきた。例えば、グリシン、アラニン、グルタミン酸、リジン等の長鎖エステルは、固相ではほとんど重合しないが、LB膜中では融点以下の室温で触媒なしに重縮合が進み、その速度は熔融重合よりも優越する。また、官能基どうしが向かい合う複層構造の膜では、2層間を縫うように重縮合が進んでhelixあるいはrandom coilに富むポリアミノ酸が生成するのに対し、重合不活性な分子膜を交互に挿入して官能基を隔離した場合には、反応が各単一層内で進むため伸びた β -sheet構造をとりやすいことがわかった。なおグルタミン酸ジエステルの膜では楕型ポリマーが得られ、リジンエステルとの等モル混合膜を用いると、層内および層間の反応が起こって二次元網状ポリアミノ酸が生成する。すなわち、界面膜中では二次元面内で官能基の高い局所濃度と効率的な配置が実現し得るから、最適条件を選べば、反応の著しい促進や選択性および生成重合体の立体構造の制御が可能であることが判明した。これらの結果は、原始地球における化学進化の一段階として、アミノ酸からタンパク質生成に対する界面の意義に示唆を与えたものとして反響を呼んだ。重合反応における最適条件は、単量体分子が二次元面内で密に規則正しく配列しながら、かつ若干の自由度を有するスメクチック液晶に近い状態であり、これは生体膜の構造と機能にも関連して興味深い。なおLB膜中の重合は、超薄膜の耐熱性と機械的強度を向上するという応用面での利点もある。

一方、生体系ではクロロフィルや視覚物質など、種々の両親媒性色素が巧妙に組織化されて膜構造を形成し、発色団の密な規則的配列が光励起による特異な機能発現に寄与している。自然界の仕組みを範とし、両親媒性を付与した人工色素にLB膜の手法を適用して発色団の配列を制御するならば、それは光反応を介しエネルギーや情報の変換

機能素子として多くの可能性を秘めるであろう。筆者らはアントラキノンやシアニン色素誘導体のLB膜を用いて、光励起エネルギーおよび電子移動に対する発色団の配列効果を明らかにした。

層状組織体中の光異性化反応は、網膜細胞内の視覚物質ロドプシンにおけるレチナールの光受容機構と関連して興味深い。筆者らはアゾベンゼン長鎖誘導体のLB膜について、発色団が密に整列した凝縮膜中ではcis→trans反応が選択的に起こり、分子面積の増大を伴う逆反応は抑制されることを見出した。しかし表面圧の低い膨張膜や適当な希釈剤との混合により発色団の充填状態を緩和すると、可逆的な異性化反応が可能となる。またシクロデキストリン長鎖誘導体のLB膜は、空孔内への包接作用を利用して反応制御や分子識別機能が期待できる。例えばβ-シクロデキストリン誘導体のLB膜にアゾベンゼン類を包接させると、空孔部の自由空間により、波長に依存して光異性化が可逆的に起こる。一方、スピロピラン(無色)→メロシアニン(赤紫)間のホトクロミック反応は、長鎖誘導体のLB膜を用いて会合状態を制御すると、戻り反応が抑制できることもわかった。これらは光記録としての応用が考えられる。

好塩菌ハロバクテリアの紫膜はバクテリオロドプシンから成り、動物の視覚物質と同じレチナール部位の光異性化反応を引き金としてプロトンポンプ機能が営まれている。この色素タンパクのLB膜を用いて光照射による起電力を観測した報告もあるが、筆者らはpH感受性色素の膜と組み合わせて配列の異なる複合LB膜を構築し、スペクトル変化から、指向性プロトン輸送を実証した。

近年LB膜への関心が世界的に高まり、初の国際会議が1982年9月イギリスの古都Durhamで開催された。日本からの論文発表は、我々の研究室から重合反応と色素の配列制御に関する2件、他に電総研から2件の計4件であった。レセプションの席上、当会議の議長G. Roberts教授(当時Durham大、その後Oxford大)と歓談した折、“単分子膜中の化学反応を研究したMargaret Roberts嬢の論文を御存知か？彼女は別に私の血縁ではな

いが”と問いかけられた。この人こそ今をときめくイギリス首相Thatcher夫人の若き日の名であった。Thatcher首相がOxford大学化学科の出身であることは周知であるが、彼女は1947年の卒業後British Xylonite社を経てJ. Lyons社の研究部門に就職し、当時の上司で後に米国Clarkson大学教授となったH. Jellinek博士のもとで研究に従事した。そのころ書いた彼女の唯一の化学論文が、“The Saponification of α -Monostearin in Monolayer : J. Sci. Food Agric., 2, 391 (1951)”である。NaOH水溶液表面に展開した α -モノステアリン単分子膜が加水分解を受けると、生じたステアリン酸は膜中に残るがグリセリンは下層水に溶け込むため面積が減少する。彼女は種々の表面圧と温度における面積減少を動力学的に解析し、速度定数と活性化エネルギーを求めバルク状態の値と比較している。

まさに同じ頃(1947-51)筆者は鮫島門下に入り、卒研および大学院前期のテーマとして、単分子膜・累積膜による抗原抗体反応の定量的研究に取り組んでいた。戦後の混乱期ゆえ物資は乏しく、ほとんどが手作りのなかで唯一の装置は、鮫島教授がイギリスから購入されたAdam型表面天秤であった。あれから40年の時が流れ、今またLB膜によるバイオセンサーが注目される時代となった。最近、我が研究室でも近代的装置を駆使して、再び抗原抗体反応の研究に着手している。

高度の秩序構造を保持しながら、分子の次元で配列と厚さを制御できるLB膜は、膜形成分子の多様化と測定技術の飛躍的革新と相俟って、いま新たな舞台装置のもとに、機能性有機超薄膜として脚光を浴びるようになった。1989年4月下旬第4回LB膜国際会議が筑波研究学園都市で開催され、18ヶ国から400名の参加を得て盛況裡に予期以上の成果を収め得たことは、組織委員長をつとめた筆者にとって無量の喜びであった。バンケットの席上、図らずも63回目の誕生日を迎え、参会者全員の祝福の歌の中でケーキの灯を吹き消した後、スピーチを請われた筆者は、長い道のりを振り返って万感溢るる想いであった。(1990年9月記)