

組織分子膜における機能性原子団の配列制御

Fabrication of Organized Molecular Films with Functional Groups

理学部基礎化学科 中原 弘雄

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University

Hiroo NAKAHARA

[Summary]

Monolayer assembling methods provide a well-defined and planned organization of amphiphilic molecules with functional groups in layered structures. Prior to fabrication of the molecular organization, control of molecular orientation and packing as well as domain structures and sizes in monolayers on the water surface were studied. Molecular recognition, inclusion and adsorption of functional molecules by lipids or CDs monolayers at the air/water interface have been also valid to control the molecular arrangements. The monolayer assemblies could be fabricated by the horizontal-lifting or the surface-lowering, and the Langmuir-Blodgett (vertical-dipping) methods to give the non-alternating X-type or Z-type, and the alternating Y-type films. Some characteristics of optical and electrical behaviors for these organized molecular films with functional groups have been discussed, and also effects of the molecular orientation and packing upon the chemical reactions at the interfacial films have been considered.

1. はじめに

しゃぼん玉が空中で揺れ動きながら色相を変化させ、やがて消えてゆく姿は美しく、多くの科学者がひきつけられている。例えば I. Newton の「光学」(1704 年)の中にも光の干渉によりしゃぼん玉の色が生ずる記述があり、後に J. Perrin がセッケン膜の色の研究(1914 年)から、その最小の厚さの黒い膜が 4.5 nm の二分子膜であることを明らかにした。そこでは親水基同士を向かい合わせた膜構造をとる。また、E. Gorter らの実験(1925 年)に端を発し進展された S. J. Singer の生体膜モデル(1972 年)における水中の脂質二分子膜では、疎水基同士を向かい合わせた膜構造が形成される。一方、Franklin により 18 世紀中頃、水面上に油膜を広げるとさざ波が速やかに消えることが観察されている。また日本では和紙等の染色の技術として、伝統的な“墨流し”の手法がある。水面上の単分子膜の定量的な取扱いは A. Pockels(1891 年)および Lord Rayleigh(1890 年)の研究にはじまる。I. Langmuir がドイツの Göttingen 大学で W. Nernst の指導の下に学位を取得した(1904 年)後、吸着単分子層のモデルから水面単分子膜の性質を具体的な分子の構造と配列状態から考察し、その基礎を確立した(1917 年)。さらに General Electric 社の研究所で界面化学に関する多彩な研究を展開し、1932 年にノーベル賞を受賞している。その後半世紀近く、単分子膜・累積分子膜に関する研究はコロイド界面化学の一部に限られて続いていた。が、近年、機能性原子団を含む両親媒性化合物が合成され、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再認識された。自由電子模型からポリエンのスペクトルを解析し(1948)、電子的励起状態の緩和過程の研究に取り組んでいた Max-Planck 生物物理化学研究所

の H. Kuhn(1972 年)らは、ドナーとアクセプターの空間的配列制御に成功し、電子移動および励起エネルギー移動の実験的証明をした。その後イギリスの G. G. Roberts(1982 年)らにより分子素子としての応用が提案された。

膜形成物質の多様化とナノテクノロジーの進展に伴い、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、広義の情報伝達を担う様々な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⁾ 新しい視点から LB 膜に関する国際会議が 1982 年からほぼ 2 年ごとに開催され、1993 年以後は「組織分子膜」とさらに領域を広げて、2000 年夏には統一後に首都移転したベルリンで第 9 回目の会議が行われた。その機に、新たに Potsdam 郊外に建設された Max-Planck コロイド・界面科学研究所を見学する機会を得た。また、次の国際会議を中国の北京で 2003 年に開くことも決めた。現在、組織分子膜に期待される主な観点は次のように絞られるであろう。²⁾

- 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) ナノメートル(nm)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物質に組み込むことができる。
- 7) 生体膜モデル、分子素子、および超微粒子などナノ構造の形成・制御に利用する。
- 8) 分子間の相互作用の研究に、他のナノテクノロジーと組み合わせて有効に用いられる。

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、膜中にける分子の配列・充填状態を検討してきた。膜形成分子の親水基と疎水基のバランスおよびそれらと水を含めた相互作用などにより、単分子膜に固有な液体膨張膜および中間膜などが出現する。さらに π -A 等温線を分子モデルと併せて考察し、導入する長鎖置換基の数や位置の相違により固体凝縮膜中における機能性原子団の様々な配列状態を実現できることを明らかにした。^{3, 4)} 一例として、電氣的・磁氣的性質から興味をもたれているフェロセンおよびピフェロセン長鎖誘導体の π -A 等温線と分子配向を図 1 に示す。^{5, 6)} 一方、膜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 等温線は表面圧の増加とともに微結晶の凝集する過程と考えられる。単分子膜中の不均一構造は種々の方法で確認され、表面電位の測定や蛍光プローブを導入して蛍光顕微鏡を用いても観測できる。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、単分子膜における様々な相変化が直接観察できる。ステアリン酸単分子膜の融解過程の BAM 像を図 2 に、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の水面単分子膜を表面圧 0 mN/m で放置すると、時間とともに図 3 に示すように結晶化する様子が BAM 像として得られた。⁸⁾ 膜分子の親水基と疎水基のバランスによっては、図 3a 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沫の形態形成に類似している。

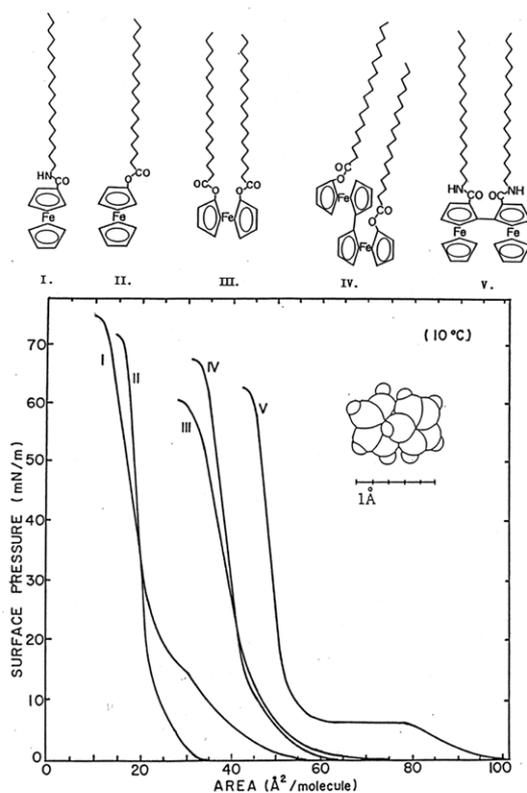


Fig.1. Surface pressure - area isotherms for monolayers of amphiphilic ferrocene and biferrocene derivatives together with their molecular orientation.

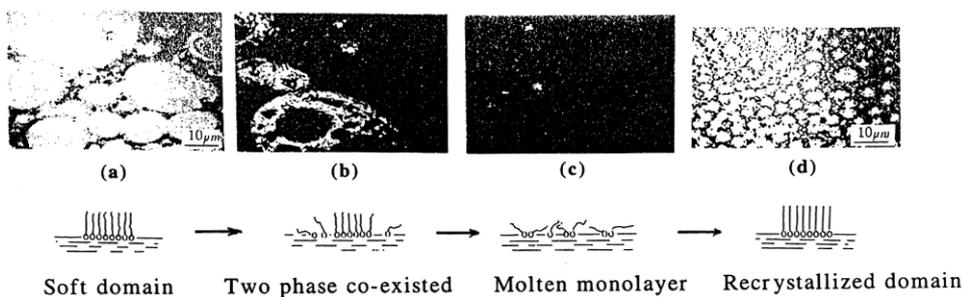


Fig.2. Melting process of stearic acid monolayer at the air/water interface. The BAM images of domain structures : (a) 41°C, (b) 45°C, (c) 47°C, and (d) 20°C.

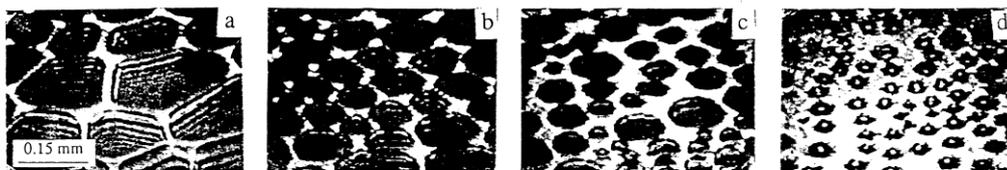


Fig.3. Nucleation process of monolayer of tetraphenylporphyrin with four fluorocarbon chains (TFPP-1) spread from chloroform at zero surface pressure and 20°C, and a : $t = 0$, b : $t = 60$ min., c : $t = 120$ min., and d : $t = 180$ min. after spreading.

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。水面単分子膜の可視スペクトルは水面直下に鏡を置いて光ファイバーを用いて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(AA)またはアラキジン酸メチル(MeA)とヘキサデカン(HD)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図 4a に示すように時間とともに指数関数的に減少し、かつその過程で図 4b のようなスペクトル変化が観察され、長波長側の鋭い吸収および蛍光帯をもつ J 会合体が形成される。⁹⁾ さらに J 会合体の形態を蛍光顕微鏡で観察すると、色素と混合する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。ある種のスクアリウム色素の場合には、図 5 に示すように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(M), J および H 会合体形成に伴うスペクトル変化が観察された。¹⁰⁾ 機能性分子が単独では安定な凝縮膜を形成しない場合、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(図 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。¹¹⁾

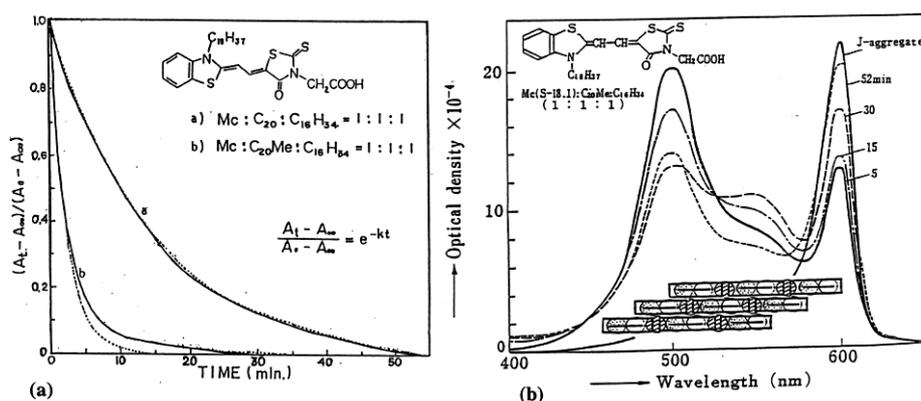


Fig.4. Decrease of molecular area (a) and spectral change (b) with time for the mixed monolayer of long-chain merocyanine [Mc] with methyl arachidate [C₂₀Me] or arachidic acid [C₂₀] and hexadecane on compression at 15 mN/m.

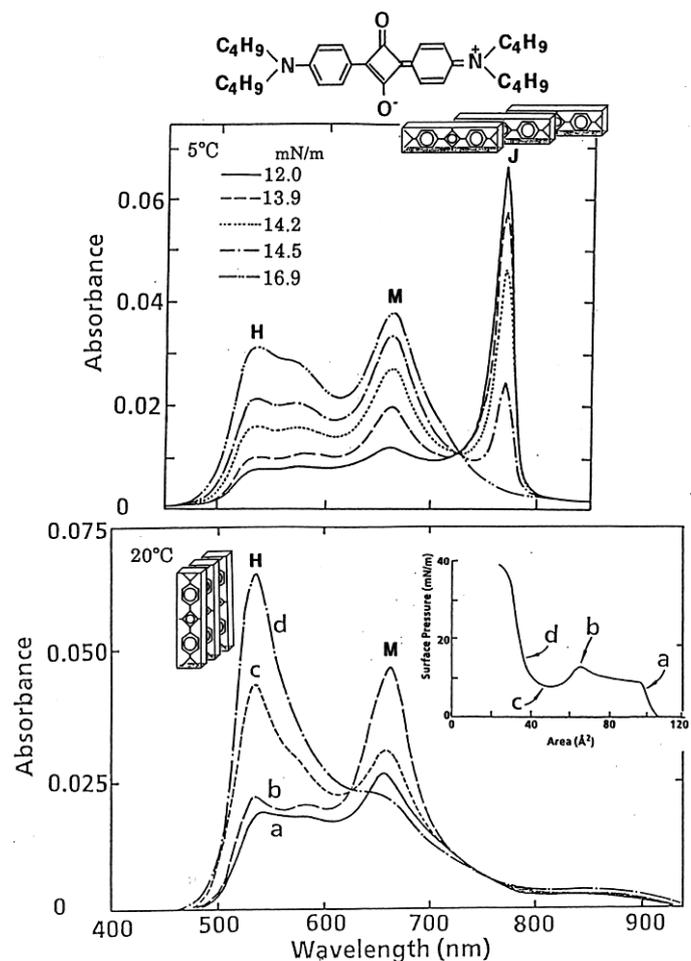


Fig.5. Reversible change of absorption spectra among *J*-, *H*-aggregates and monomeric species in the squarylium dye monolayer with surface pressure and temperature.

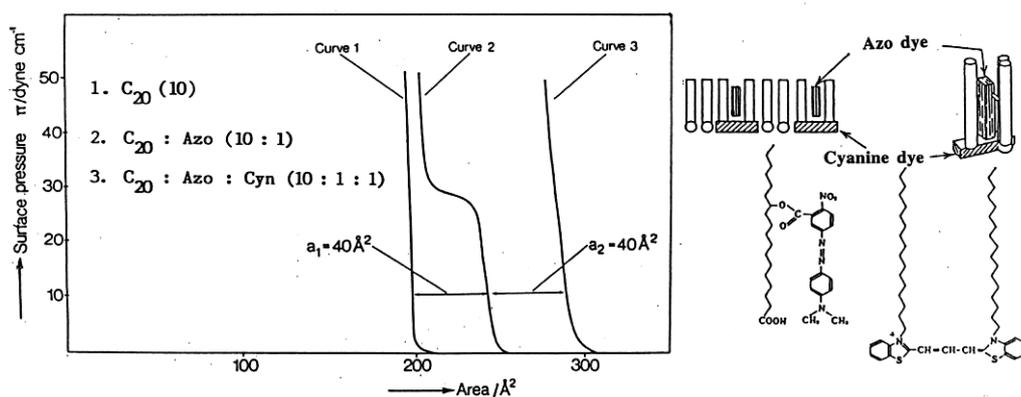
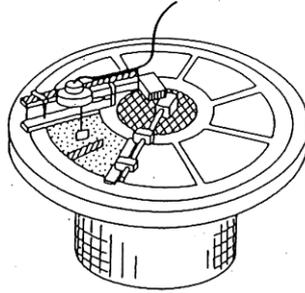


Fig.6. Surface pressure - area isotherms for mixed monolayers of amphiphilic azobenzene and cyanine dye together with schematical illustration of the molecular arrangement in the film.

3. 気／水界面における分子認識と配列制御

下層水に溶解した物質と水面単分子膜との相互作用を利用して、機能性分子の配列制御が界面膜中において実現されている。短距離的な相互作用としては配位結合、電荷移動力、水素結合などがあり、長距離的な力としては静電相互作用、分散相互作用、疎水性相互作用などが考えられ、気／水界面を反応場として分子認識あるいは組織化が行われる。例えば、ある種の水溶性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。¹²⁾ また遷移金属イオンを含む水溶液上に、配位能を有するチアゾリルアゾフェノール長鎖誘導体の単分子膜を展開し、選択的な錯形成が調べられている。¹³⁾ 一方、図 7 に示すような多槽式円形水槽を用いて、¹⁴⁾ 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 本のバリエーの間に保持したまま蒸留水表面を經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や表面プラズモンの位相変化などからモニターできる(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)。この方法によりヒスチジン長鎖誘導体の単分子膜に対して、下層水の pH を変えてチトクロム c 分子の最適な吸着条件を調べ、二次元配列を原子間力顕微鏡(AFM)から明らかにした。¹⁵⁾ また通常の LB(垂直浸漬)法と水平付着法を駆使して、脂質単分子膜に吸着した免疫グロブリン G(IgG)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結果、図 8 に示すように顕著な IgG 分子の配向依存性がみられた。¹⁶⁾ 一方、グルコピラノースが α -1,4 結合した環状オリゴマーであるシクロデキストリン(CD)の長鎖誘導体の単分子膜は α -、 β -、 γ -CD 環の大きさに対応した分子面積をとり、CD 環を膜面に平行にして内径の等しい空孔が密に配列した特異な構造をもち、疎水的な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。¹⁷⁾ 水平付着法で累積した CD 長鎖誘導体単分子膜の AFM 像から得た CD_x 環の大きさを CPK モデルおよび π -A 等温線から求めた面積と比較して表 1 に示す。よく対応した値が得られていることがわかる。 β -CD 長鎖誘導体に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。¹⁸⁾ 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 のように高い表面圧に圧縮した 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に包接が生じることが誘起円二色性スペクトルからわかった。¹⁹⁾ 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して図 9 に示す。包接に伴う有意な差が認められ、アラキジン酸 Cd 塩の Y 型累積の場合と比較して 1.09 ng/Hz を用いると、CD 分子とゲスト分子の比が約 1:1 であることが見積もられる。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わかった。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。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。

Multi-compartment trough



Formation of lipid-adsorbed protein monolayer

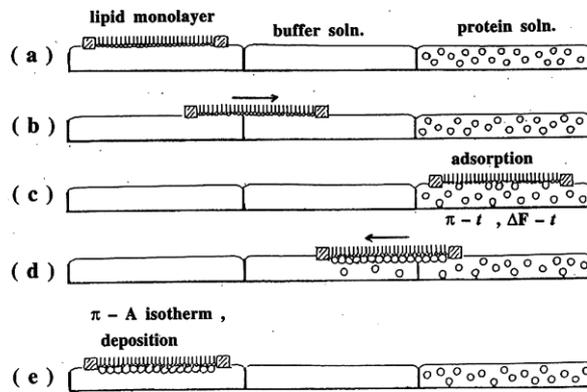


Fig.7. Multi-compartment trough used for molecular recognition and/or adsorption by lipid monolayers at the air/water interface.

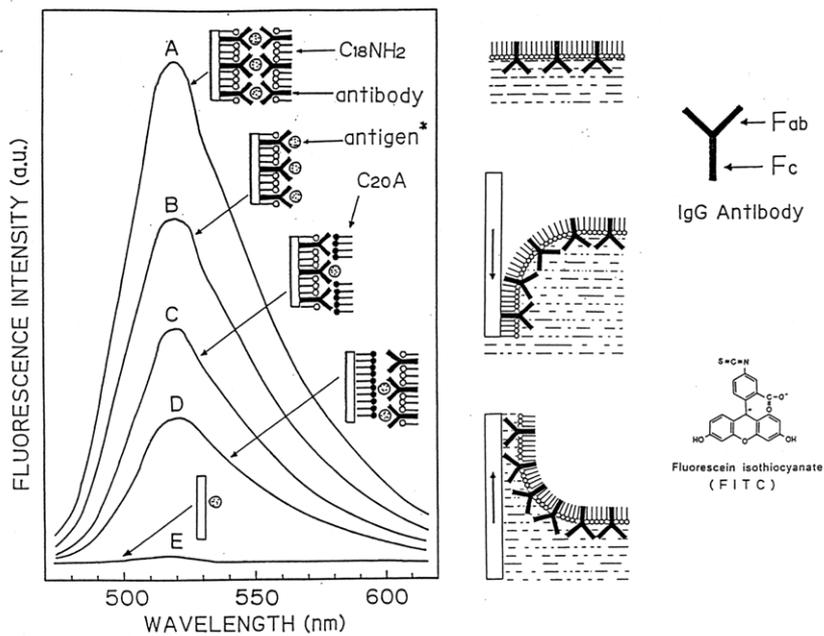


Fig.8. Immunological activity of the oriented IgG films detected by fluorescence measurements.

Table 1. Values of spaces (a) and the lattice units (b) of CD_x rings obtained by AFM images, in comparison with those estimated from the CPK model and the π -A isotherms, respectively.

a : CPK モデルとの比較

	CPK モデルから得られた外径	構造の間の距離
α	1.37 nm	1.34 ± 0.35 nm
β	1.53 nm	1.45 ± 0.29 nm
γ	1.69 nm	1.68 ± 0.39 nm

b : 面積の比較

	表面圧-面積曲線の極限面積	単位格子の面積
α	1.65 nm ²	1.71 ± 0.27 nm ²
β	2.10 nm ²	2.17 ± 0.15 nm ²
γ	2.80 nm ²	2.62 ± 0.35 nm ²

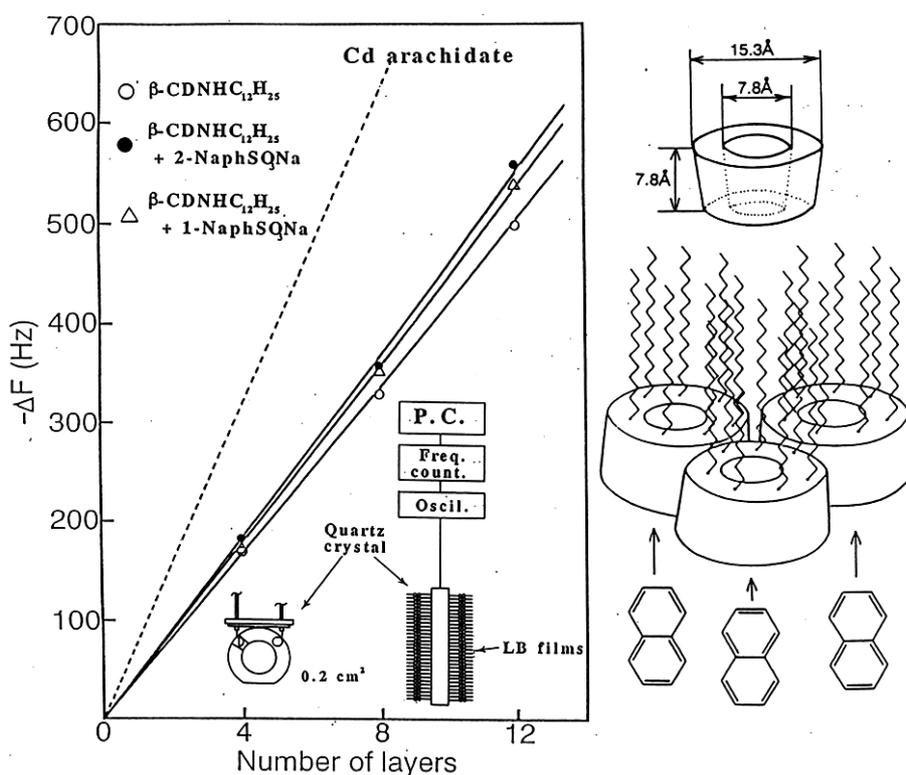


Fig.9 Frequency changes of the quartz crystal microbalance with number of deposition of β -CDNHC₁₂H₂₅ monolayers with or without naphthalene derivatives at 30 mN/m.

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 LB(垂直浸漬)法を適用すると、主に i)膜分子の疎水基を固体板に向け、親水基を空気側に向けて付着した X 膜, ii)親水基同士、疎水基同士を向かい合わせた 2 分子層の重なりからなる Y 膜, iii)親水基を固体板に向け、疎水基を空気側に向けた Z 膜など、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 や含有塩類や濃度、累積時の表面圧および温度、固体基板の上下速度、支持基板の種類や表面状態によっても影響される。通常、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を参照していただきたい。²⁰⁾ 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。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。例えば、Z 膜を形成する膜形成分子として、表 2 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。また液晶化合物である C₅TPCN について、アラキジン酸 Cd 塩(C₂₀Cd)との混合比を変えて累積過程を調べた結果、C₅TPCN:C₂₀Cd = 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。²¹⁾ LB 法の場合、累積過程に単分子膜の流動を伴うから、水面上単分子膜中の分子配列状態は必ずしも固体表面上で保持されていない。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、長鎖メロシアニン色素が形成する J 会合体 LB 膜の面内異方性の起因を明確にした。²²⁾ 岡畑らは基板として水晶振動子を用いて、累積時の空気中および水相中における振動数変化から、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。²³⁾ 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、累積比がほぼ 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と考えられる。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。^{24, 25)} また図 10 に示すような多槽型水槽を用いると、ある物質の単分子膜の上に別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様々な型の複合(ヘテロ)累積膜を構築し、非線形光学効果や反応機構の研究に利用される。

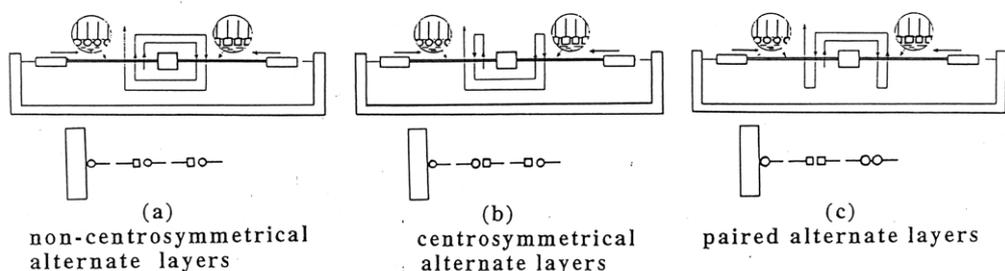
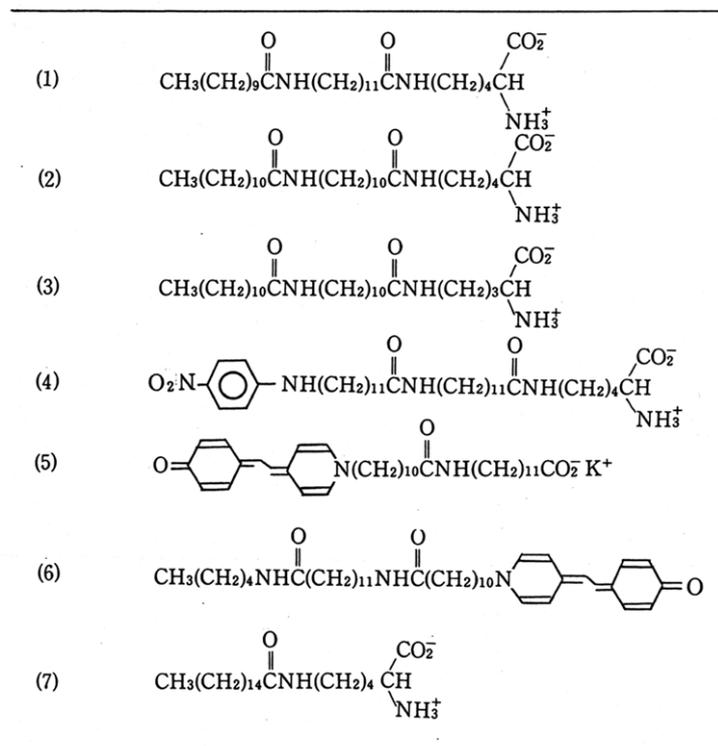


Fig.10. Formation of various types of alternate layers.

Table 2. Some amide derivatives for head-to-tail (Z-type) LB films.



5. 分子組織膜の構造評価

一分子層内では結晶性や不均一構造ならびに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、分子組織膜では一般に周期性に欠けるランダム系として様々な側面を考えなければならない。膜の構造解析に利用されている主な手法と、それによって得られる情報を表 3 にまとめて示す。個々の詳細な解析・応用例は紙幅の関係でここでは省く。

Table 3. Characterization methods for LB films together with each obtained information.

1. 楕円偏光解析法	膜厚, 光学定数
2. 光学顕微鏡(蛍光, 干渉)	膜の均一性, ドメインの形状, 欠陥
3. 電子顕微鏡(TEM, SEM)	マイクロ構造
4. 原子間力顕微鏡(AFM)	原子・分子レベルの画像解析
5. X線回折, 電子線回折	層間距離, 分子配列
6. X線散乱, 中性子散乱	長距離秩序性
7. X線吸収端近傍構造(XANES)	面内の分子凝集状態
8. 電子スピン共鳴法(ESR)	面内の分子配列異方性
9. IR分光法, ラマン分光法	官能基の配向, 化学組成
10. 紫外・可視分光法	発色団の配列状態
11. 紫外光電子分光法(UPS)	膜分子の電子状態
12. X線光電子分光法(XPS)	表面および垂直方向の原子分布
13. 二次イオン質量分析法(SIMS)	最外層の原子組成
14. ペニングイオン化電子分光法(PIES)	最外層の電子軌道, 表面組成

6. 分子組織膜における物性・反応性

6-1 分子組織膜の光物性

分子膜は厚さと屈折率が制御できる薄膜として、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 法により固体基板に累積するとき、水面単分子膜の流動を伴うことから、固体基板の浸漬方向に膜分子が配列し、光学的異方性を生じる場合がある。一例として、フタロシアニン誘導体 LB 膜の偏光可視スペクトルを図 11 に示す。²⁶⁾ 長鎖メロシアニン色素をリン脂質 DPPC, DPPE あるいはコレステロール(Ch)および種々のグリセリンエステル類(MS, DS, TS)をマトリックス脂質として混合して得た 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図 12 に示す。同時にきわめてストークスシフトの小さい蛍光を放出する。この J 吸収帯の温度依存性を測定して、低エネルギー端に Urbach 則を適用すると一点に収束することから、励起エネルギーと格子との相互作用は小さく、蛍光は自由励起子からの輻射過程として理解される。この一層膜の蛍光減衰曲線を 3 成分の寿命 τ_i ($\tau_i = 1, 2, 3$) に分けて次式に適用して求めた。²⁷⁾

$$F(t) = A_i \exp(-t / \tau_i)$$

主たる寿命は成分 τ_i は 5 ~ 11 ps ときわめて速く、その割合 (A_i) も 97 ~ 99 % と高い。また J 会合体膜をドナーに、長鎖ピリジニウム誘導体膜をアクセプターとして、間に脂肪酸塩膜を一層挿入して電子移動を調べた結果、スペーサーの鎖長依存性が認められた。一方、近接場光学顕微鏡により J 会合体の SNOM 像が観察でき、AFM 像の観察とあわせて J 会合体の構造と光機能の研究が活発に行われている。

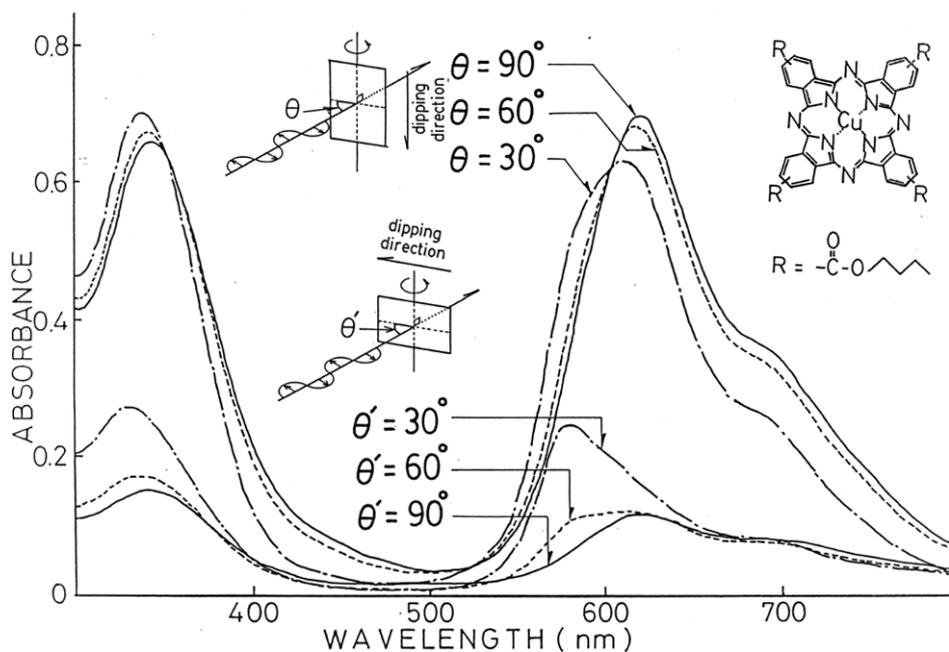


Fig.11. Polarized visible absorption spectra for LB film of Cu-tetrakis(butoxycarbonyl)Pc.

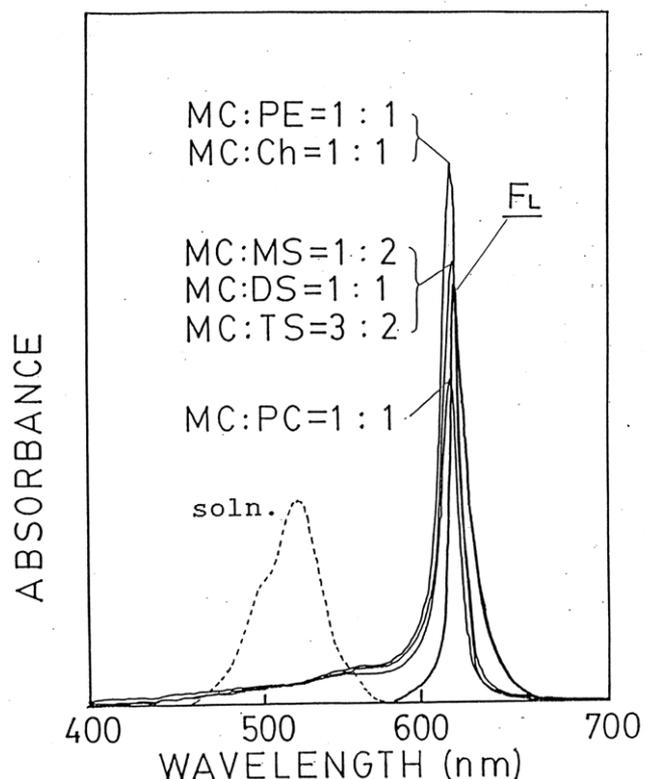


Fig.12. Absorption spectra for *J* aggregate LB films of the merocyanine dye [Mc] mixed with various lipids, as compared with the solution spectrum and the fluorescence spectrum (F_L).

通常の結晶化では対称中心をもつ場合が多いが、界面薄膜ではそれ自身非対称性を有し、有機非線形光学材料に期待される極性構造を得る上で分子組織膜が注目されている。電子供与基と受容基をもつアゾベンゼン長鎖誘導体、長鎖メロシアニンおよびヘミシアニン色素などのLB膜について第二高調波発生(SHG)が検討されている。最近、筆者らはスチルベンの二重結合を三重結合に変えて光異性化反応を抑制したトーラン長鎖誘導体(ANT)の単分子膜について、通常のLB法と水平付着法を適用して累積した膜のSHGを測定したところ、いずれの場合も顕著な面内異方性が観測された。²⁸⁾ LB法で6層累積したY膜のSHG強度の入射角依存性を図13に示す。この場合、基板の浸漬方向に発色団の長軸が並ぶ傾向にあり、面内異方性を生じるとともに、いわゆるヘリンボン構造をとることから極性が保持されたと考えられる。一方、水平付着法の場合、細長い水槽を用いて水面単分子膜を圧縮したので、圧縮方向に対して発色団が特定の方向に並び、異方性を生じたと考えられる。この場合SHG強度の平方根は累積層数によく比例する。水平付着法で累積する際に、図14に示すように、最初の4層を累積した後、基板を180度回転させてから更に重ねるとSHG強度は著しく減少し、上記のことが確かめられた。

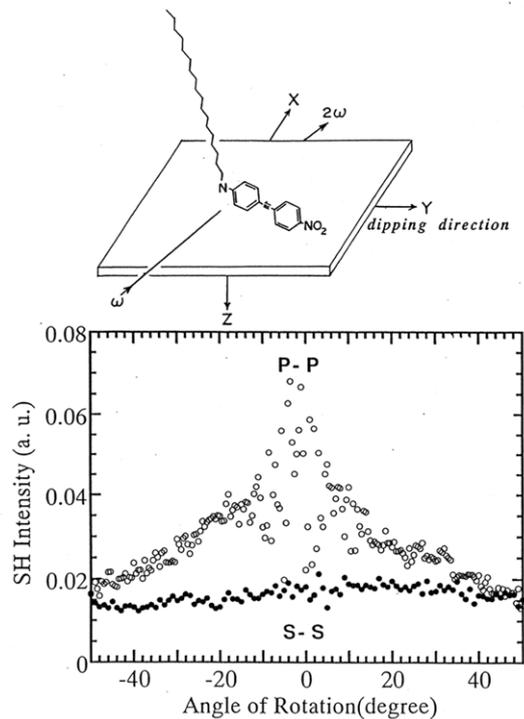


Fig.13. Polarization dependence of SHG signal for LB film of push-pull tolan derivative (ANT); both the polarizer and the analyzer were aligned along the dipping axis.

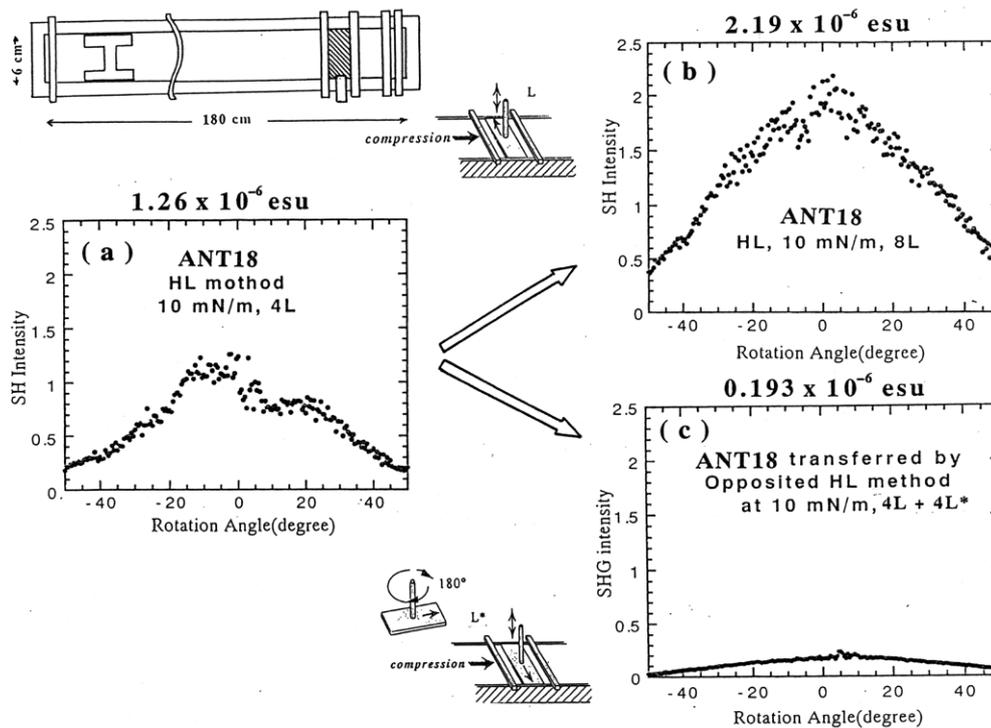


Fig.14. For SHG intensity of ANT films prepared by the horizontal lifting method: (a) 4 layers, (b) 8 layers and (c) 4 layers plus 4 layers deposited in an antiparallel fashion to the previous 4 layers.

6-2 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させた膜では電気伝導度の異方性が期待でき、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。アルキル鎖長の異なるオクタアルキルフタロシアニン単分子膜を水平付着法で累積した膜の交流伝導度を膜構造とともに図 15 に示す。膜面に垂直方向の伝導度(σ_{\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(σ_{\parallel})は 4~6 桁ほど大きい値をもつ。また σ_{\parallel} とは対照的に σ_{\perp} には著しい周波数依存性が見出され、アルキル鎖をホッピングする電気伝導に基づく機構が示唆された。²⁵⁾

6-3 累積分子膜による表面改質

化学吸着および物理吸着の機構と機能の研究はコロイド・界面化学の古くからの主題であり、累積分子膜の手法による研究は I. Langmuir 以来、広く普及している。例えば近年、筆者らは両親媒性のジアルキルシラン単分子膜を水面上で重合させた後に、多孔質ガラスの上に累積し、過熱処理により基板に固定化すると、その一層膜の相転移でイオンの膜透過が制御できることがわかった。²⁹⁾ またフッ化炭素鎖を側鎖にもつ櫛型高分子について、水面降下法を適用して、主鎖を固体基板に、側鎖を空気側に向くようにマイカ上に累積して、AFM と同じシステムを用いて負荷に対する摩擦力を測定した結果(図 16)、フッ化炭素鎖の末端を水素に置き換えた場合(PolyF₁₀A と対応するモノマー F₁₀A, および PolyF₁₀MA・F₁₀MA)と比較して、フッ素の場合(PolyFF₁₀EA と FF₁₀EA, および PolyFF₁₀EMA と FF₁₀EMA)では著しく摩擦係数が小さいことがわかる。³⁰⁾

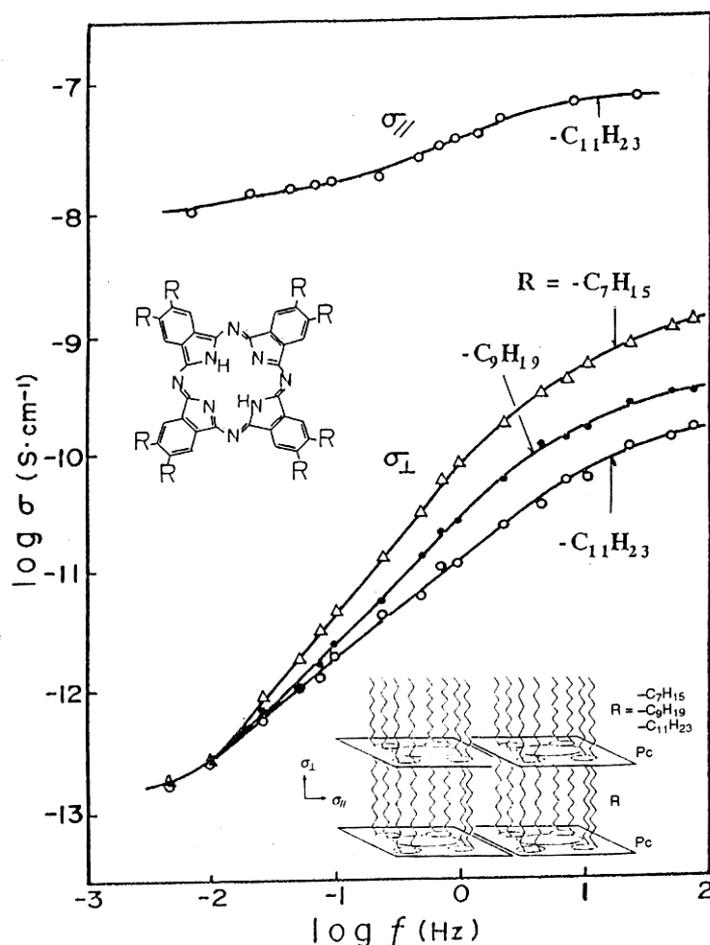


Fig.15. Frequency dependence of AC conductivities of octa-alkyl Pc derivatives in monolayer assemblies.

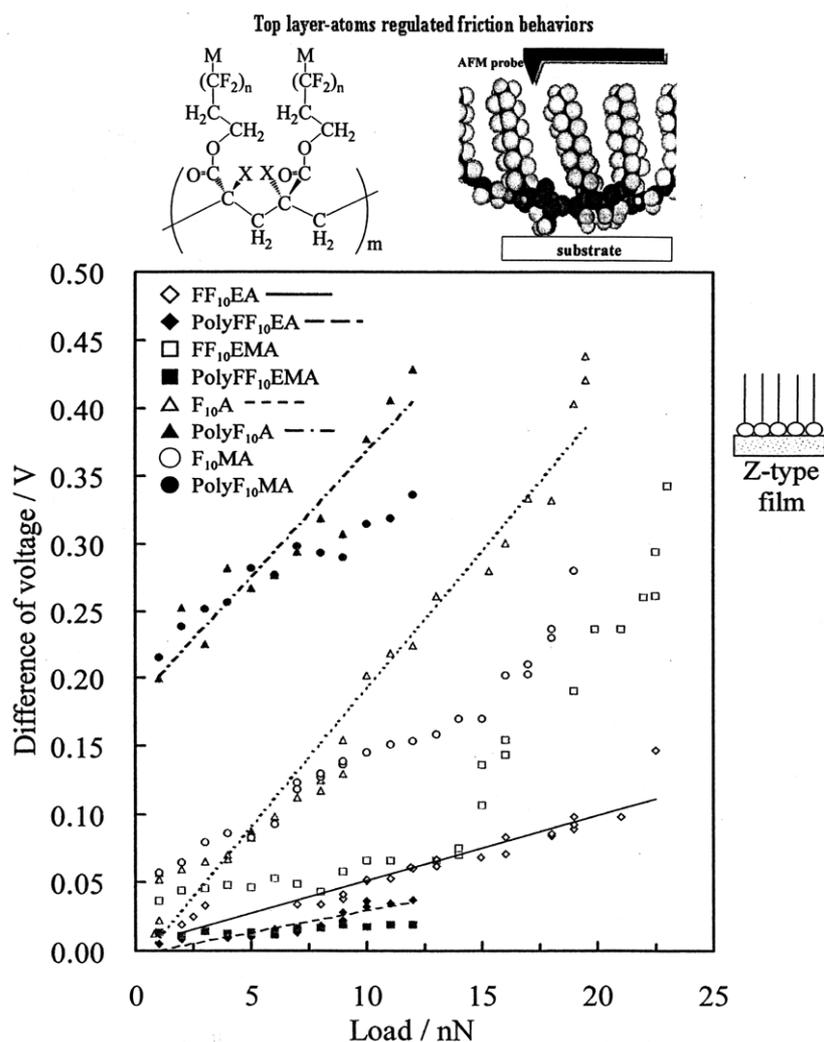


Fig.16. Plots of friction force vs. applied load for Z-type films of fluorinated amphiphiles and their comb-polymers on mica.

6-4 分子組織膜における重合反応

分子組織膜における重合反応は生体内反応を調べるモデル系として興味深く、筆者らは一連のアミノ酸長鎖エステルが界面膜中で自発的に縮合反応が進行することを見出し、反応速度および生成ポリアミノ酸の構造におよぼす分子の配列効果を明らかにしてきた。^{31, 32)} 一方、ジアセチレン基を含む長鎖脂肪酸 Cd 塩の LB 膜は紫外線照射により容易に重合して、共役系の生成に伴い無色から青色をへて、時間とともに赤色に変わる。図 17 に示すように紫外光電子分光法(UPS)により重合に伴うイオン化ポテンシャルの変化を求めたところ、単量体の 6.7 eV から 5.1 eV に下がり、重合の進行に伴って 7.8 eV の単量体バンドが消失し、その裾野の広がりから π 電子系の非局在化がみとめられた。³³⁾ LB 膜の作製条件や熱処理により二次元結晶を成長させると、より長波長に吸収帯をもつ青緑膜から生成する場合がある。³⁴⁾ π 共役系の配列制御は非線形光学素子への応用から重要と考えられる。

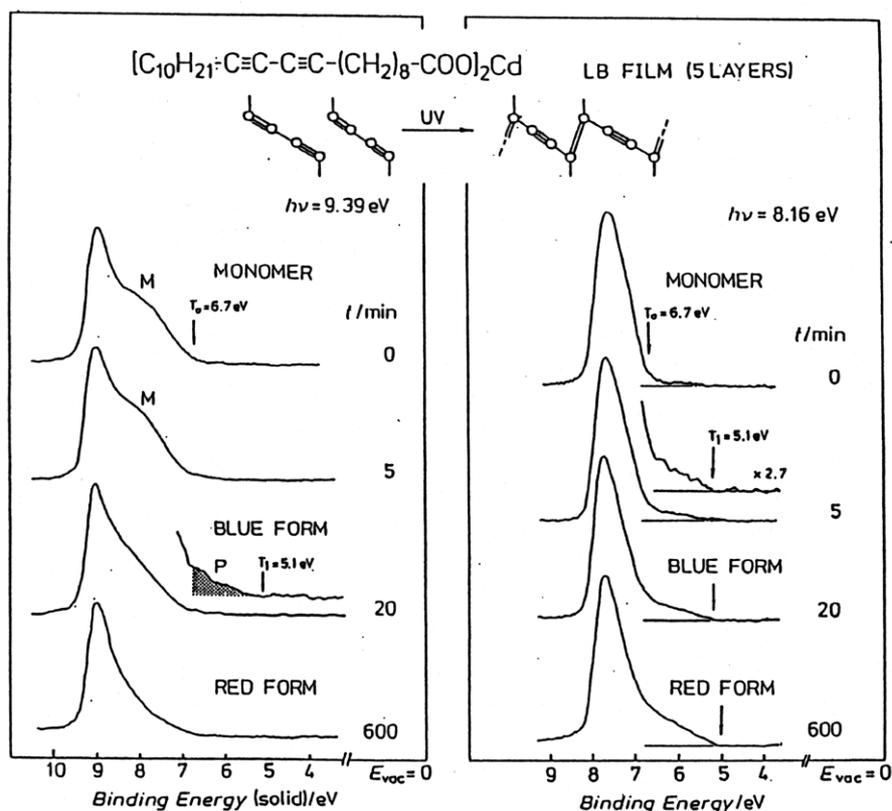


Fig.17. Change of UPS during the polymerization of amphiphilic diacetylene derivative in LB film.

7. おわりに

分子組織膜中における光励起エネルギー移動・電子移動，電界発光，フォトクロミック反応，自己組織膜を利用したメゾスコピック構造・超分子膜構造の形成など，ここに記載できなかった話題も活発に研究されている．近接場光学顕微鏡(SNOM),走査型トンネル電子顕微鏡(STM),時間分解能を有する種々の分光法など，ナノテクノロジーの著しい進歩にともない，さらに時空間における $10^{-12} \sim 10^{-15}$ 次元の現象，分散コロイド・高分子・膜などの間に働く様々な分子間力・メゾスコピック構造における相互作用，界面膜のウラとオモテなど，分子組織膜の手法を巧みに適用すると，一分子では発現されない分子集団における様々な機能と構造が明らかにされるであろう．

8. 文献

- 1) 福田清成, 中原弘雄, 加藤貞二, 柴崎芳夫「超薄分子組織膜の科学」, 講談社サイエンティフィック, (1993)
- 2) Thin Solid Films, 99 (1983); 133 (1985); 159-160 (1988); 178-180 (1989); 210/211 (1992); 242-244 (1994); 284-285 (1996).
- 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) H.Nakahara, M.Sato, K.Fukuda, Thin Solid Films, 133, 1 (1985).
- 6) H.Nakahara, T.Kato, M.Sato, K.Fukuda, Thin Solid Films, 160, 153 (1988).
- 7) Z.H.Lu, H.Nakahara, Chem. Lett., 1995, 177.
- 8) W.Liang, H.Nakahara, Chem. Lett., 1995, 973.

- 9) H.Nakahara, D.Möbius, J. Colloid Interface Sci., 114, 363 (1986).
- 10) 古木 真, 金石, 夫 龍淳, 中原弘雄, 福田清成, 日本化学会誌, 1990, 1121.
- 11) E.E.Polymeropoulos, D.Möbius, H.Kuhn, J. Chem. Phys., 68, 3918 (1978).
- 12) A.Nakano, S.Shimizu, T.Takahashi, H.Nakahara, K.Fukuda, Thin Solid Films, 160, 303 (1988).
- 13) M.Liu, K.Ushida, A.Kira, H.Nakahara, J. Phys. Chem., 101, 1101 (1997).
- 14) P.Fromherz, Rev. Sci. Instrum., 46, 1383 (1975).
- 15) M.Liu, A.Kira, H.Nakahara, A.Nagahama, Thin Solid Films, 327-329, 113 (1998).
- 16) K.Fukuda, Y.Tanaka, H.Nakahara, K.Honzawa, T.Hayakawa, Proc. 6th Intern. Conf. on LB films, Canada, 464 (1993).
- 17) M.L.Bender, M.Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry", (Springer-verlag, 1978).
- 18) A.Yabe, Y.Kawabata, H.Niino, M.Tanaka, A.Ouchi, H.Takahashi, S.Tamura, W.Tagaki, H.Nakahara, K.Fukuda, Chem. Lett., 1988, 1.
- 19) H.Nakahara, H.Tanaka, K.Fukuda, M.Matsumoto, W.Tagaki, Thin Solid Films, 284-285, 687 (1996).
- 20) 中原弘雄, 「第4版実験化学講座-13 卷-表面・界面」p.168 (日本化学会編, 丸善, 1993).
- 21) T.Sakuhara, H.Nakahara, K.Fukuda, Thin Solid Films, 159, 345 (1988).
- 22) M.Sugi, N.Minari, K.Ikegami, S.Kuroda, K.Saito, M.Saito, Thin Solid Films, 178, 157 (1989).
- 23) Y.Okahata, K.Ariga, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1535.
- 24) T.Kawaguchi, H.Nakahara, K.Fukuda, Thin Solid Films, 133, 29 (1985).
- 25) H.Nakahara, K.Z.Sun, K.Fukuda, N.Azuma, H.Nishi, H.Uchida, T.Katsube, J. Mater. Chem., 5, 395 (1995).
- 26) K.Ogawa, S.Kinoshita, H.Yonehara, H.Nakahara, K.Fukuda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 477.
- 27) H.Nakahara, H.Uchimi, K.Fukuda, N.Tamai, I.Yamazaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 183, 345 (1990).
- 28) H.Nakahara, W.Liang, H.Kimura, T.Wada, H.Sasabe, J. Opt. Soc. Am., B15, 458 (1998).
- 29) Y.Okahata, K.Ariga, H.Nakahara, K.Fukuda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1069.
- 30) A.Fujimori, T.Araki, H.Nakahara, Chem. Lett., 2000, 898.
- 31) K.Fukuda, Y.Shibasaki, H.Nakahara, Thin Solid Films, 99, 87 (1983); 133, 39 (1985); 160, 43 (1988); 179, 103 (1989).
- 32) H.Nakahara, K.Hayashi, Y.Shibasaki, K.Fukuda, T.Ikeda, M.Sisido, Thin Solid Films, 244, 1055 (1994).
- 33) H.Nakahara, K.Fukuda, K.Seki, S.Asada, H.Inokuchi, Chem. Phys., 118, 123 (1987).
- 34) K.Fukuda, Y.Shibasaki, H.Nakahara, Thin Solid Films, 160, 43 (1988).