

特集

有機超薄膜とその機能展開

人工分子膜の構築と機能展開

Formation of Artificial Molecular Membrane and its Function

東 信 行*

Nobuyuki Higashi

1. はじめに

一個の分子を基本厚みとする膜を分子膜ないしは、分子フィルムと称し、いわゆる高分子膜は含まない。単分子膜、二分子膜、累積膜がこれに相当し、構成分子の化学構造のデザイン、組み合わせ、構築の方法により多様な物性と機能を賦与することができると考えられる。1977年¹⁾、単純ジアルキルアンモニウム塩が生体膜類似の二分子膜形成能をもつことが見出されて以来、様々な二分子膜化合物が合成され、その分子構造と膜形態及び膜特性との関連が明らかにされてきた²⁾。二分子膜形成能を有する両親媒性化合物は、自己組織性、安定性さらには分子構造の多様性から分子膜の構造要素として極めて有用であると考えられる。

分子膜を構築する手法としては、両親媒性化合物を水分散して二分子膜会合体を形成する方法、キャスト法、Langmuir-Blodgett (LB) 法などがある。本稿では、生体脂質からなるリポソームには触れずあくまで人工分子膜を意識して、先ず合成二分子膜の特性について述べる。次いでキャスト法またはLB法による分子膜の形成およびその機能について概説する。

2. 合成二分子膜の特性

分子膜を形成する合成両親媒性化合物のタイプを分類して表1に示した。アルキル鎖の数に応じて、1本鎖型、2本鎖型、3本鎖型さらにはポリマー型等に分類できる。1本鎖型化合物は、疎水部に柔軟なアルキル鎖と剛直セグメントが必要である。また親水基の数により二分子膜または一分子膜を形成する。2本鎖型化合物は親水基と2本のアルキル鎖をもち二分子膜を形成する。3本鎖型化合物も同様に3本のアルキル鎖を含み二分子膜を形成する。これら化合物のアルキル鎖をペルフルオロカーボン鎖で置換しても同様の会合

表1 膜形成能をもつ化合物

化合物のタイプ	基本的な分子構造	形成される膜のタイプ
1本鎖		二分子膜 一分子膜
2本鎖		二分子膜
3本鎖		二分子膜
その他		一分子膜
ポリマー		二分子膜 一分子膜

○：親水基，~~~~：アルキル鎖またはフルオロアルキル鎖
□：剛直セグメント

形態をもつ二分子膜が作製できる。さらに以上の構造単位を組み合わせることにより、多様な組織構成が実現できる。

合成二分子膜の機能開発を行う上でその基礎となる重要な特性に相転移と相分離がある。膜化合物のアルキル鎖は低い温度で凍結されて結晶化しているが、ある温度領域で結晶が融解してアルキル鎖の運動性が増し、膜はいわゆる液晶状態となる。この結晶-液晶の相転移は二分子膜の流動性を決める重要な性質であり機能制御に大きな役割を果たす。例えば、カチオン性二分子膜表面に結合したアニオン性のシアニン色素は“J会合型”のスペクトルを示すが、相転移温度以上の液晶状態では色素の配向は壊れる³⁾。すなわち二分子膜の相転移により色素の配向がコントロールできるのである。また、二分子膜ベシクルは膜を介して内水層と外水層をもつが、その外水層に適当な基質を加えると濃度勾配に従って内水層へ透過する。この基質透過性も膜の相転移によって制御可能である⁴⁾。

もう一つの二分子膜の重要な基本特性は相分離である。2種類以上の成分からなる二分子膜では、各成分は膜内で必ずしも均一に分布している訳ではなく、そ

*九州大学工学部合成化学科助教授

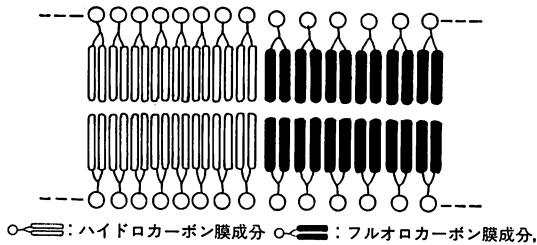
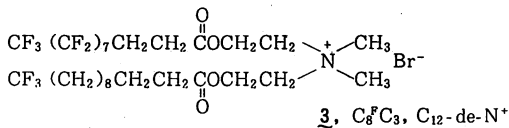
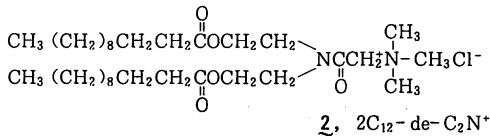
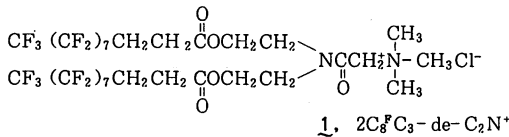


図-1 二分子膜の相分離

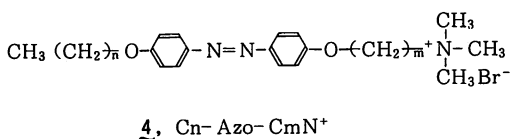
れぞれのドメインを形成する。この相分離現象は二分子膜における機能制御の重要な因子である。相分離性は膜分子の構造により左右される。たとえば構成成分として相溶性の小さいフルオロカーボン化合物(1)とハイドロカーボン化合物(2)を用いると、両成分の相分離が促進される^{5, 6)}。(図-1)。

ところがこの系に 3) のような同じ分子内に

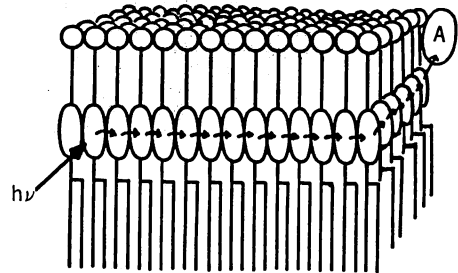


フルオロカーボン鎖とハイドロカーボン鎖の両方をもつ膜成分を加えると相分離状態は壊れ完全な均一混合状態になる^{5, 6)}。膜分子の化学構造を適宜選択すれば多様な混合状態の二分子膜を創り出すことができる⁷⁾。

二分子膜中には高度に配向した分子が2次元方向に広がっており、配向構造はその分子構造と密接に関係している。アゾベンゼンを含む1本鎖型膜化合物では、アルキル部の構造をかえると膜内でこの発色団の相互作用モードが変化し、スペクトル挙動が異なってくる⁸⁾。

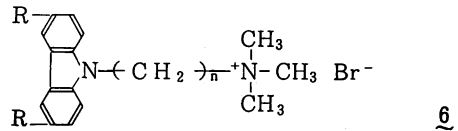
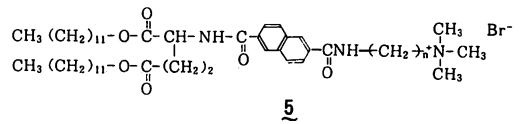


類似の結果は他の発色団——ナフタレン基やカルバゾール基——についても観察される。



A: アクセプター分子

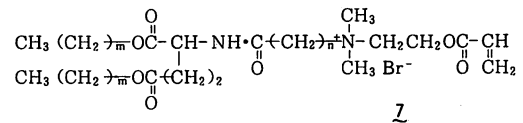
図-2 二分子膜会合体による効率のよいエネルギー移動



またこれら二分子膜内の発色団間の高度な配向構造を反映して、膜表面に結合したアニオン性アクセプターへの高効率のエネルギー移動が認められた^{9, 10)}(図-2)。

3. 二分子膜フィルム

水中に分散した二分子膜を適当な固体基板上に流延し、徐々に乾燥させると透明なキャストフィルムが得られる。このフィルム中で二分子膜ラメラ層がフィルム面と平行に配列して規則的な多層構造になっていることが様々な測定により確認されている^{11, 12)}。親水部に重合基をもつ二分子膜化合物からも安定なキャストフィルムが得られるが、重合することによって水不溶性の二分子膜フィルムとすることも可能である。不溶化という点では、ポリイオンコンプレックス法¹⁴⁾は有



用である。合成二分子膜の多くは電荷を有しており、反対電荷をもつ水溶性ポリイオンとポリイオンコンプレックスを形成する。これを適当な溶媒からキャストすると、やはり二分子膜構造をもった水不溶性フィルムが得られる。ポリビニルアルコールのような電荷をもたない水溶性ポリマーとの複合化も容易である^{15, 16, 17)}。図-3は、一例として1)とのキャストフィルムの断面の走査型電顕写真である。明確な周期性のある層状構造

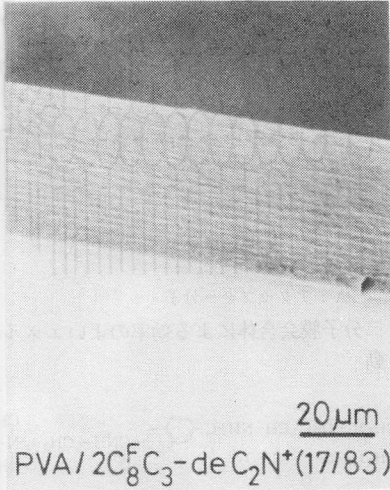


図-3 二分子膜/ポリビニルアルコール複合膜の断面

が見てとれる。さらにX線回折の結果からも、二分子膜に相当する長周期構造が認められ、この場合にも規則正しい多層構造を形成していることが確認された。また、このフィルムの表面元素組成をX線光電子分光法(XPS)により調べると、最外層表面はほぼ完全にフルオロカーボン層で占有されていることが判明した。

ハイドロカーボン膜(2)とフルオロカーボン膜(1)とからなる多成分二分子膜も同様にポリビニルアルコールでキャスト膜にすることができる¹⁸⁾。熱分析の結果より、2の成分にもとづく結晶-液晶相転移ピークが認められ、両方の膜成分はこのキャストフィルム内で別々のドメインを形成して相分離しているものと思われる。XPSによる表面組成分析の結果を図-4に示す。縦軸はC_{1s}スペクトルより得られた全炭素元素中のCF₃、CF₂のフラクシオンであり、横軸は光電子の放出角度を示している。すなわちθが大きくなる程フィルム表面からの分析深さが深くなるのである。たとえばθ=15°では12Å程度、θ=90°では45Å程度である。θが大きくなるにつれて、CF₃、CF₂のフラクシオンは徐々に減少するが、θ=90°(～45Å)の分析深さでも理論値(図中の破線; フィルム組成から求めた計算値)よりもはるかに大きな値を示す。しかもθ=15°(～12Å)の値は1分子の元素組成比に非常によく一致するのである。以上の結果は、この多成分二分子膜フィルム中でもフルオロカーボン膜成分(1)がフィルム表面の最外層をほぼ完全に覆い、配向濃縮していると考えてよい。これら熱分析とXPS分析の結果から推定されるフィルム断面の模式図を図-5に示した。最外層はフルオロカーボン鎖で覆われ、表面下深くなるにつれ

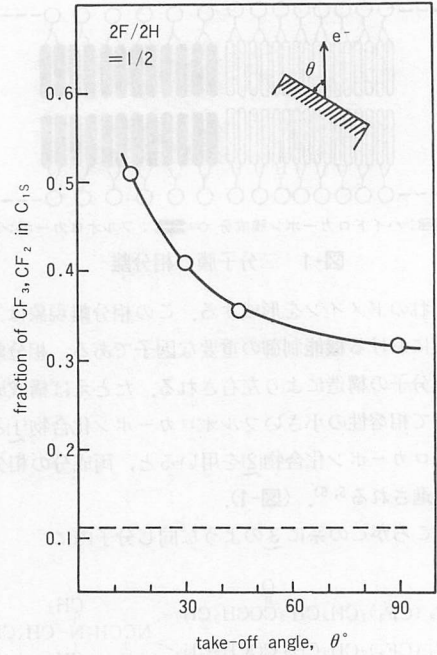


図-4 2F/2H(1:2)-PVA複合膜のC_{1s}中のCF₃、CF₂フラクシオンと分析深さの関係

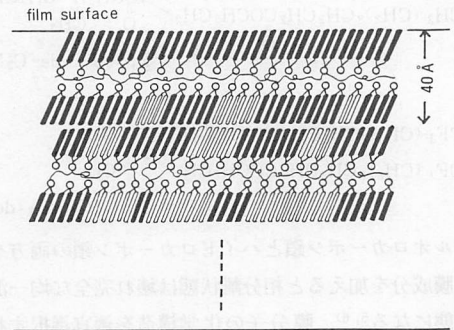


図-5 多成分二分子膜フィルム断面の模式図

両成分が混在するが、やはり各層内では両成分がドメインを形成して、相分離していることを示す。すなわち、フィルム内で三次元的な相分離構造を形成し、表面自由エネルギーの小さいフルオロカーボンが自発的に空気面側に濃縮するのである。

フルオロカーボンは一般に酸素に対する親和性が大きいことから、これらフルオロカーボン二分子膜フィルムを酸素富化膜に応用することも可能である。

1二分子膜/ポリビニルアルコール複合膜について酸素、窒素の透過性を調べると、1の含有量が増すと酸素、窒素ともに透過速度が大きくなるが、常に酸素の透過速度が大きく、その比は2.5前後である¹⁷⁾。

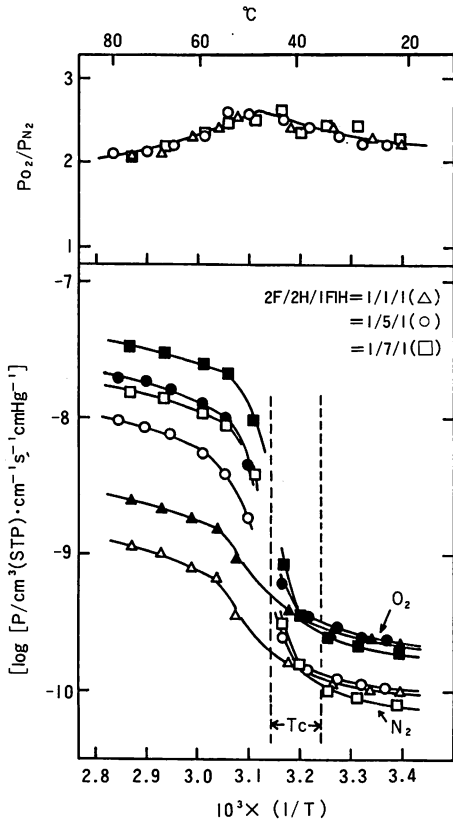
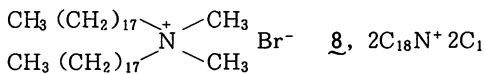


図-6 多成分二分子膜フィルムの酸素、窒素透過係数及び分離係数の温度依存性

多成分膜複合フィルムは、その特異な構造特性を有するため、より興味深い。膜組成を変えた3種類の複合キャスト膜で温度を変えて透過実験を行った結果¹⁸⁾を図-6に示す。選択性 (P_{O_2} , P_{N_2}) は、20~80℃の温度範囲で、2.0~2.5とほぼ一定となるのに対して、透過速度定数は、いずれの膜でも hidrocarbon 二分子膜成分の結晶-液晶相転移温度領域で急激にジャンプする。しかもその度合は hidrocarbon 二分子膜成分の含有量に依存しているのである。このように、酸素、窒素の選択性はフィルム表面のフルオロカーボン膜層によって生じ、透過性は hidrocarbon 二分子膜のドメインの相転移によって制御されていることを示している。

水不溶性の二分子膜フィルムを透過制御膜に応用したのは梶山ら¹⁹⁾が最初である。



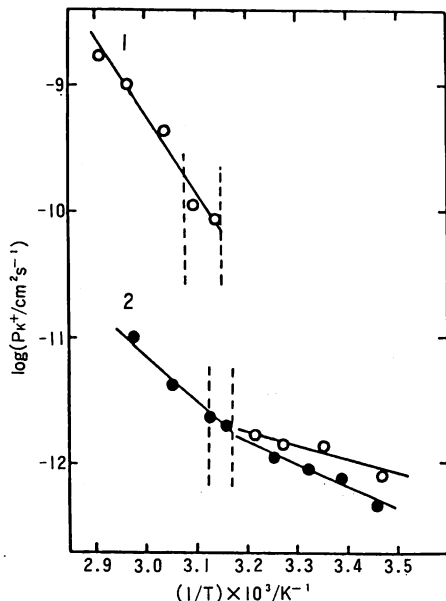
ジアルキルアンモニウム塩を疎水性ポリマーで複合化し、イオンの透過性制御に成功した。また岡畑ら²⁰⁾は、

ナイロンのマイクロカプセルに二分子膜をコートし、外部からの様々な刺激に应答する透過膜を開発している。二分子膜フィルムの膜透過制御に関してはすでにすぐれた総説²¹⁾があるので参照願いたい。

二分子膜フィルムは、以上で述べた透過膜としての応用ばかりではなく、電気化学的な应答膜²²⁾さらにはセンサー²³⁾としての有用性も見出されている。また最近、二分子膜キャストフィルムに膜とは反対の電荷をもつ金属キレートドーパントをドープし、そのESRスペクトルにより金属間相互作用と膜の配向構造の関連を検討した結果、この多層膜が大きな磁気異方性を示すことが認められた^{24, 25, 26)}。新しい磁性材料として興味深い。

4. 二分子膜形成化合物よりなるLB膜

前節までに、二分子膜水溶液を単にキャストする、あるいは適当な高分子と複合化するという非常に簡単な方法で高度な配向構造をもつ多層分子膜が得られることを述べてきた。LB法で作成した累積膜も、多層構造をもつ分子膜という点では、二分子膜キャストフィルムと同等であると言える。そこで両者の相異点を1) 配向構造、2) 形成過程、3) 膜厚の3点に焦点をあてて考えてみたい。キャスト膜、累積膜ともに二分子膜あるいは一分子膜を基本構造とする配向膜であるという点では、すでに述べたように同じである。ところが形成過程は全く異なる。すなわちキャスト膜では、二分子膜水溶液ないしは高分子との混合溶液を、キャストによって一段階で作製してしまうのに対して、累積膜では気液界面に形成した単分子膜をLB法または水平付着法などによって一層ずつ基板に移し取る。つまり多段階で作製するのである。累積のされ方によって、X膜、Y膜、Z膜という3種の構造が作れるのは累積膜の大きな特徴である。しかしながら、この3つのタイプが必ずしも累積する化合物の構造のみに依存するとは言い難く、温度、累積圧力、水相の条件、基板など多くの因子が存在し、3者を完全にコントロールできる状況には到っていないと思われる。もう一つの特徴は、各層毎に異なる分子構造をもつ膜化合物を導入できることである。いわゆるヘテロ型累積膜の形成である。さらに膜表面の最外層の状態が精密にコントロールできるのも大きな特徴の一つであろう。これは前述のフルオロカーボン二分子膜キャストフィルムの場合を除けば、通常のキャスト法では実現し得ない。一例を挙げる。梶山ら²⁷⁾は、 $2\text{C}_{18}\text{N}^+ 2\text{C}_1$ をポリブタジエン薄膜(10-20 μm)でコートした多孔質フ

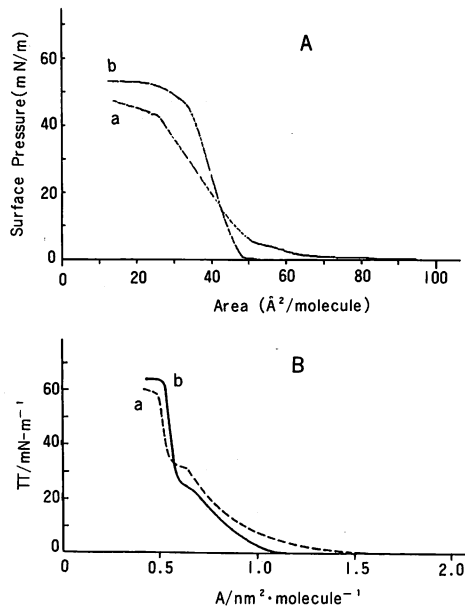


1 : 2C₁₈N⁺ 2C₁を20層累積した疎水表面膜
 2 : 2C₁₈N⁺ 2C₁を19.5層累積した親水表面膜

図-7 多孔質膜に2C₁₈N⁺ 2C₁をLB法で累積した複合膜のK⁺イオン透過性

ルオロポア膜上に累積し、カリウムイオンの透過性を検討した(図-7)。2C₁₈N⁺ 2C₁をLB法(垂直浸透法)で累積するとY膜が得られるが、この場合最外層の膜分子は疎水鎖を外側に向けた疎水的な表面となる(図中2)。最後の一層を水平付着法で累積すると親水性の高い膜表面状態が得られる(図中1)。この2種類の膜のカリウムイオンの透過性は相転移温度より高い温度領域で顕著な差が生じ、親水的表面をもつ膜(1)で約100倍の透過係数の増大が認められる。膜厚は両者ではほぼ等しいから拡散性の相違は考え難く、相転移温度以上で親水表面へのカリウムイオンの高い溶解性が透過係数の著しい差を誘起したものと理解されている。一方で、このような累積膜では水中で膜成分の溶解や反転が起こることを無視することはできない。

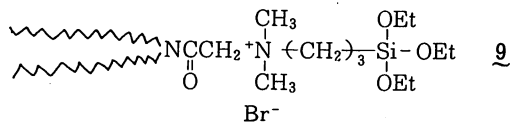
本来、二分子膜形成化合物は水に溶けて膜を作るものであるから、化合物によっては安定な単分子膜、累積膜を形成しない場合もある。そこで我々は、ポリイオンコンプレックスの手法を用いてこの問題点を解決しようとした^{28, 29)}。前もって水相にイオン性高分子を添加しておく、反対電荷をもつ単分子膜と気液界面でコンプレックスを形成し、表面圧(π)-面積(A)曲線が変化する。典型的な例を図-8に示した。図より明らかに、コンプレックス化に伴ってπ-A曲

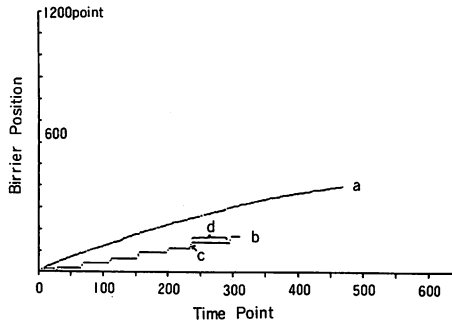


a : 純水上, b : ポリアニオン存在下
 A : C₁₂-Azo-C₅ N⁺, 4
 B : 2C₈^F C₃-de-C₂ N⁺, 1

図-8 ポリイオンコンプレックス化によるπ-A曲線の変化

線の立ち上がりが急になり、純水上に比べて低い表面圧から凝縮膜を形成し易くなることが判る。しかも図-8Aのように純水上では必ずしも十分な凝縮単分子膜を形成しない膜化合物も、イオン性高分子を加えると見事に凝縮することは極めて興味深い。類似の現象が他の二分子膜形成化合物についても認められている³⁰⁾。図-9は、4の単分子膜を一定圧力(30mN/m)下で累積したときの面積の減少量を経時的に示したものである。純水上では、面積が連続的に減少し累積も不十分であるのに対して、イオン性高分子添加系では、基板の上下に追従して面積が減少し安定に累積されていることを示す。また待ち時間中の面積変動は全く観察されない。このように、ポリイオンコンプレックス化は、単分子膜の安定性を向上させると同時に累積も容易にするのである。岡畑ら³²⁾は、水不溶性の累積膜を得る目的で、次の9を合成し、その単分子膜を多孔性ガラス上に累積して基板上に共有結合で直接固定化する方法を見出した。この薄膜もイオンに対して十分なバリアー能をもつようである。





$\pi = 30 \text{ mN/m}$, a: 純水上, b: ポリアニオン存在下
c: 累積に伴うバリアの動き, d: LB膜乾燥時間

図-9 ポリオンコンプレックス化による単分子膜 (図-8A) の安定化

累積膜中での分子の配向状態は、4や5のような発色団を分子内にもつ累積膜についてスペクトル的に調べることができる^{28, 31)}。これら累積膜のスペクトル特性は、二分子膜水溶液の結晶状態におけるスペクトルに極めて類似しており、二分子膜とポリオンコンプレックス型累積膜とで発色団の相互作用は同じモードであると思われる。

フルオロカーボン化合物は分子間力が小さいため、LB法で累積することが困難である場合が多い。最近宮田ら³³⁾は水相に Al^{3+} イオンを存在させると長鎖ペルフルオロカルボン酸の累積が可能となることを報告している。我々は、上述のポリオンコンプレックス法を利用して、図-8Bに示した2本鎖型膜物質だけでなく、1本鎖型、3本鎖型フルオロカーボン膜化合物からも、容易に累積膜を作製しうることを見出した²⁹⁾。XPS分析による元素組成比から、図-10の模式図に示すように、ポリアニオンとアンモニウム二分子膜は1:1のポリオンコンプレックスの形で累積されることが判った。接触角の測定から求めた表面自由エネルギーは、 8.9 dyn/cm と最も濡れにくい表面であり、フルオロカーボン鎖が充分密にパッキングしていると思われる。多孔質ポリマーフィルム上に76層累積したY型LB膜 (図-10) を用いて、酸素、窒素の透過実験を行うと、酸素選択性は最大で3.2であった³⁴⁾。この結果LB膜の気体分離膜への応用を可能にした最初の例であろう。

最後に、第3番目の膜厚の比較である。キャスト法で得られる二分子膜フィルムでは、基本的にはnmレベルの分子層の集合体であるが、全体としては μm オーダーが限度であると考えられるのに対して、LB膜ではnmオーダーすなわち分子1個の厚みまで薄膜化が可

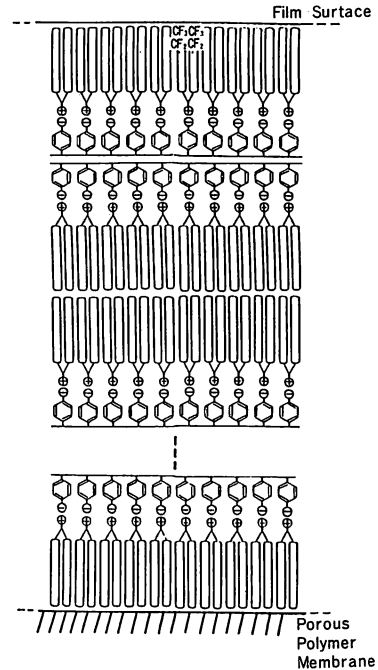


図-10 ポリオンコンプレックス型LB膜の模式図

能であり、しかも膜厚のコントロールも自在である。しかし一方で、各分子層内の分子がいかに精密に制御されているか、言い換えれば欠陥あるいは均一性の問題が依然として残る。

5. おわりに

二分子膜、二分子膜キャストフィルムおよび累積膜について、その特性と機能の関連を述べてきた。これらは、いずれもそれぞれに長所と短所を持ち併せているが、基本的には二次元分子集合体という共通の組織構造体である。最近、LB膜には異常なまでの関心が寄せられているが、その一方で、作製法や欠陥さらには単分子膜にまでさかのぼってその一様性等の問題が指摘されはじめている。これらの問題点が取り除かれて、はじめて超薄膜としてのLB膜の機能が飛躍的に増大するものと思われる。

参考文献

- 1) T. Kunitake, Y. Okahata; J. Am. Chem. Soc., **99**, 3860 (1977).
- 2) T. Kunitake, N. Kimizuka, N. Higashi, N. Nakashima; J. Am. Chem. Soc., **106**, 1978 (1984)及びその引用文献。
- 3) N. Nakashima, R. Ando, H. Fukushima, T. Kunitake; J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1982**, 707
- 4) T. Kunitake, Y. Okahata, S. Tawaki; J. Colloid, Inter-

- face Sci., **103**, 190 (1985).
- 5) T. Kunitake, N. Higashi; *Makromol. Chem., Suppl.*, **14**, 81 (1985).
- 6) 東信行, 国武豊喜; *膜*, **10**, 138 (1985).
- 7) T. Kunitake, N. Higashi; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 692 (1985).
- 8) M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 1134 (1983).
- 9) T. Kunitake, M. Shimomura, Y. Hashiguchi, T. Kawana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 833.
- 10) N. Nakashima, N. Kimizuka, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1985**, 1817.
- 11) N. Nakashima, R. Ando, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1983**, 1577.
- 12) T. Kunitake, M. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, M. Tahayangi, *Thin Solid Films*, **121**, L89 (1984)
- 13) N. Nakashima, M. Kunitake, T. Kunitake, S. Tone, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **18**, 1515 (1985).
- 14) T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1984**, 1783.
- 15) M. Shimomura, T. Kunitake, *Polym. J.*, **16**, 187 (1984).
- 16) N. Higashi, T. Kunitake, *Polym. J.*, **16**, 583 (1984).
- 17) T. Kunitake, N. Higashi, T. Kajiyama, *Chem. Lett.*, **1984**, 717.
- 18) N. Higashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **19**, 1362 (1986).
- 19) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayangi, Y. Okahata, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1979**, 645.
- 20) 岡畑恵雄, *化学*, **40**, 486(1985)とその引用文献.
- 21) 岡畑恵雄, 関隆広, *油化学*, **34**, 820 (1985).
- 22) M. Shimomura, K. Utsugi, K. Okuyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1805.
- 23) K. Toko, N. Nakashima, S. Iigama, K. Yamafuji, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1986**, 1375.
- 24) T. Kunitake, Y. Ishikawa, M. Shimomura, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 327 (1986).
- 25) Y. Ishikawa, M. Tsukamoto, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1986**, 1181.
- 26) Y. Ishiawa, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8300 (1986)
- 27) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1984**, 915.
- 28) M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243 (1985).
- 29) N. Higashi, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **1986**, 105.
- 30) 東信行, 君塚信夫, 国武雅司, 国武豊喜, 第1回コロイドおよび界面化学特別討論会予稿集 p. 101 (1986).
- 31) 君塚信夫, 下村政嗣, 東信行, 国武豊喜, 第50回日本化学会秋季年会予稿集 p. 483 (1985).
- 32) Y. Okahata et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- 33) N. Nakahama, S. Miyata, T. T. Wang, S. Tasaka, *Thin Solid Films*, **141**, 165 (1986).
- 34) N. Higashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, *Polym. J.* **19**, 289 (1987).

