

両親媒性分子が構築する超分子の構造と機能性に関する研究

名古屋大学大学院 理学研究科物質理学専攻

今 栄 東 洋 子

The surface pressure-area (π -A) isotherms of dioctadecyldimethylammonium chloride ($2C_{18}DAC$) and dioctadecyldimethylammonium cinnamate ($2C_{18}DA \cdot Cin$) were measured, and their time dependence was examined. The surfaces of Langmuir-Blodgett films of $2C_{18}DAC$ and $2C_{18}DA \cdot Cin$ were observed by atomic force microscopy (AFM). Then the location and effect of cinnamate anions for molecular organization on Langmuir monolayer of $2C_{18}DA$ were discussed. Just after the preparation, cinnamate ions bind on hydrophilic surface of $2C_{18}DA$ monolayer, by forming ion pairs with $2C_{18}DA$ cations and by directing aromatic groups toward the interior of water subphase. When Langmuir film is maintained during long time at a constant surface pressure, cinnamate ions are intercalated into monolayer, since aromatic groups penetrate into hydrophobic interior of monolayer.

1 緒 言

両親媒性分子は、条件に依存して色々な種類の分子集合体を形成する。溶媒中で自己集合した分子集合体は、化学反応のマトリックスとして有用であることが知られている¹⁾。珪皮酸のような芳香族不飽和カルボン酸は、両親媒性分子の分散系内で光を照射することによって反応して二量体を生成する²⁾。二量体の4種の異性体のうちで、主に *anti-head-to-head* (HH) と *syn-HH* がそれぞれミセル、逆ミセル溶液中で形成される³⁻⁵⁾。

光二量化の反応効率と立体化学的選択性は、反応マトリックスとしての分子集合体上での珪皮酸単量体の吸着と組織性に関係する。珪皮酸単量体は、陽イオン性両親媒性分子と静電的に結合すると同時に集合体内に貫入する。そのとき、分子集合体の表面近傍に珪皮酸が存在する状態に3種の可能性がある⁴⁾。*anti-HH* と *syn-HH* 異性体は、水-集合体界面の同じ側に結合した珪皮酸イオン対間での反応によって形成されるはずである^{3,4)}。

anti-HH 異性体の生成は、ミセル上よりもむしろベシクル上で好んで進行する^{4,6-8)}。このことは、珪皮酸が光二量化反応に適した状態でベシクルのラメラ二分子膜内に配列していることを示唆する。両親媒性分子による類似の二分子膜配列は、ラングミュア-ブロジェット (LB) 膜製膜法によっても構築できる。ラングミュア法によって水面上に配列した単分子膜を固体基板上に累積するとき、繰り返し単位を持つラメラ構造が生成される。ベシクル二分子膜に類似のこの構造は反応マトリックスとして用いられる可能性があるけれども、LB膜または他の薄膜上での光二量化の報告は極めて少ない。

この研究においては、二鎖型陽イオン性両親媒分子である塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム ($2C_{18}DAC$) と珪皮酸ジオクタデシルジメチルアンモニウム ($2C_{18}DA \cdot Cin$) のラングミュア膜について研究した。表面圧-面積 (π -A) 等温線の時間依存性を調べた。さらに、 $2C_{18}DAC$ と $2C_{18}DA \cdot Cin$ のLB膜を構築し、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。 $2C_{18}DA$ 単分子膜上での珪皮酸イオンの状態を議論した。

2 実 験

$2C_{18}DAC$ は東京化成工業株式会社から購入した。 $2C_{18}DA \cdot Cin$ は名古屋大学高木克彦助教授か



Structure and Functionality of Supramolecules Constructed by Amphiphiles

Toyoko Imae

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

ら寄贈された。他の試薬は市販品をそのまま使用した。 $2C_{18}DAC$ と $2C_{18}DA \cdot Cin$ をクロロホルムに溶解して $1 - 2 \text{ mg/cm}^3$ の溶液を調製した。水に等モルの珪皮酸と水酸化ナトリウムを溶かして珪皮酸ナトリウムの 10 mM 水溶液を調製した。

表面圧測定と LB 膜生成は LB 膜製膜装置 (日本レーザー電子株式会社) を用いて行った。 $2C_{18}DAC$ と $2C_{18}DA \cdot Cin$ のクロロホルム溶液を $10, 25$, または 35°C の温度に保った水面上に展開した。30 分間放置して溶媒を蒸発させた後、表面を 10 mm/min の一定速度で圧縮しながら表面圧を計測した。表面圧を 10 または 25 mN/m に保っておき、雲母の新しい破壊面を垂直浸漬法により上昇の後下降することによってラングミュア膜を雲母基板に移し取った。単分子層および Y 型 3 分子層累積膜を準備した。LB 膜は 3 時間以上真空中で乾燥した。

原子間力顕微鏡観察には AFM NanoScope III (デジタルインスツルメンツ株式会社) を用い、タッピングモードにより空気中室温で行った。 $280 - 410 \text{ Hz}$ の周波数を持つ結晶性シリコンチップを使用した。LB 膜の表面粗さおよび垂直距離は断面分析によって見積もった。

3 結果

$2C_{18}DAC$ と $2C_{18}DA \cdot Cin$ の展開単分子膜の表面圧 π を分子当たりの表面積 A の関数として図 1 に示した。 $2C_{18}DAC$ の単分子膜は液体状態のみをとることが膨張した $\pi - A$ 曲線から言及できる。 $2C_{18}DAC$ 分子が占める面積は通常の二鎖型両親媒性分子の占有面積よりも大きかった。

溶媒を蒸発した直後の $2C_{18}DA \cdot Cin$ のラングミュア膜の $\pi - A$ 等温線は $2C_{18}DAC$ の曲線と似ていたが、崩壊圧は $2C_{18}DA \cdot Cin$ 単分子膜の方が高かった。珪皮酸イオンは $2C_{18}DA$ 単分子膜の親水表面に塩素イオンよりも強く吸着するので、 $2C_{18}DA \cdot Cin$ 単分子膜は静電反発が抑えられた結果、高い表面圧であっても安定であると解釈できる。

特記すべきことは、一定の表面圧に保った時、 $2C_{18}DA \cdot Cin$ 単分子膜の表面積が時間とともに増加することである。平衡は 30 時間後に達した。 $2C_{18}DAC$ 単分子膜に対しては $\pi - A$ 等温線の時間依存性は認められなかった。前者では単分子膜を構成する分子が再配列するのに対して、後者では再配列は起こらないことを意味する。平衡状態に達した $2C_{18}DA \cdot Cin$ 単分子膜を圧縮すると、 $\pi - A$ 等温線は平衡前の等温線と較べてほぼ 2 倍に膨張した。

雲母基板上に移し取った $2C_{18}DAC$ の単分子層 LB 膜を AFM で観察した写真を図 2 に示す。 10 mN/m の表面圧で調製した単分子膜は $4 - 8 \text{ \AA}$ の高低差をもつ粗い表面を示した。ただし、この高さは $2C_{18}DAC$ の分子長と較べると非常に低い。このことはアルキル鎖がすべて伸びているのではなくランダムに屈曲していることを示唆している。 25 mN/m で調製された膜の AFM 写真では、粗い表面と共存して最大 8 \AA の高さの平坦部が存在した。平坦部表面の凹凸はたかだか $2 - 3 \text{ \AA}$ であるので、平坦部は主として伸びたアルキル鎖を持つ分子によって構成されていると推察できる。しかしながら、表面のより詳細な AFM 観察から、平坦部であっても分子の規則的な二次元配列には至っていないことが明らかとなった。

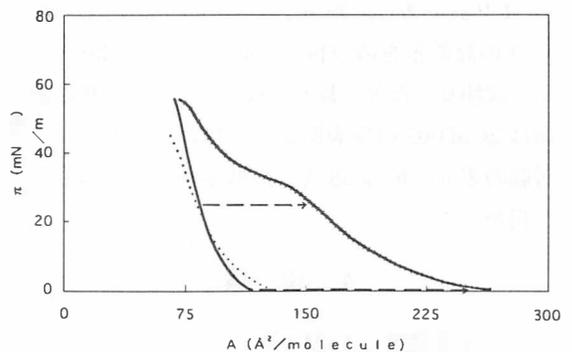


図 1 The $\pi - A$ isotherms of $2C_{18}DAC$ and $2C_{18}DA \cdot Cin$ monolayers on water subphase at 25°C . \cdots , $2C_{18}DAC$; — , $2C_{18}DA \cdot Cin$ (just after preparation); --- , $2C_{18}DA \cdot Cin$ (after aged for 30 hrs). Arrows indicate the path of equilibrium process.

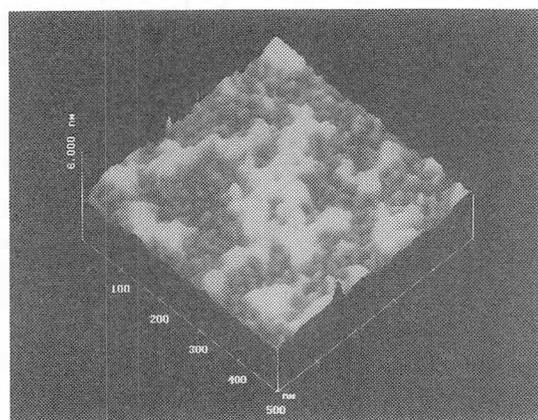
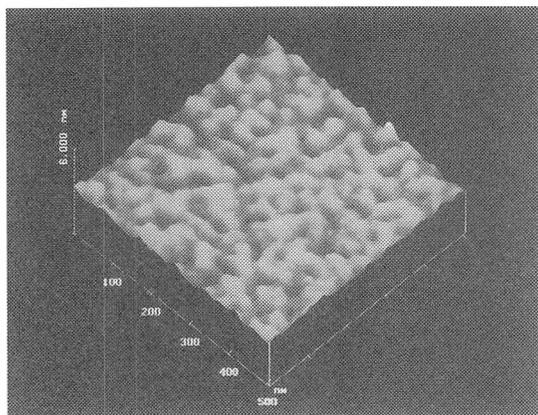


図2 AFM photographs of monolayer LB films of $2C_{18}DAC$ transferred on mica at surface pressures of 10 (upper) and 25 (lower) $mN\ m^{-1}$ at $25\ ^\circ C$.

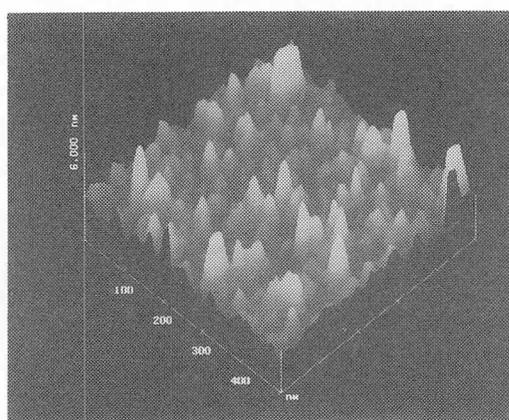
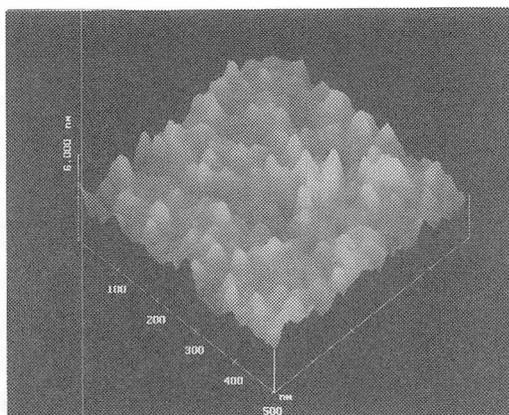


図3 AFM photographs of monolayer (upper) and three-layer (lower) LB films of $2C_{18}DA \cdot Cin$ transferred on mica at a surface pressure of $25\ mN\ m^{-1}$ at $25\ ^\circ C$.

図3は平衡に達した後に $25\ mN/m$ で調製した $2C_{18}DA \cdot Cin$ の単分子膜と3分子層累積膜のAFM写真である。単分子膜は $10 - 17\ \text{\AA}$ または $30\ \text{\AA}$ の高低差を持つ粗い表面を示した。 $30\ \text{\AA}$ の高さは伸長した分子長と一致する。単分子膜の表面は $2C_{18}DAC$ の膜表面よりも粗いけれども、3層膜の表面（最高 $58\ \text{\AA}$ の高低差をもつ）はもっと粗かった。

4 議論

$\pi - A$ 等温線とAFM写真に基づいて、雲母上の $2C_{18}DAC$ 単分子膜の分子配列を推定し、模式的に図4に表わした。 $2C_{18}DAC$ 分子のアルキル鎖は低い表面圧では基板に平行に存在しており、高い表面圧では基板面に垂直に配列して平坦な表面

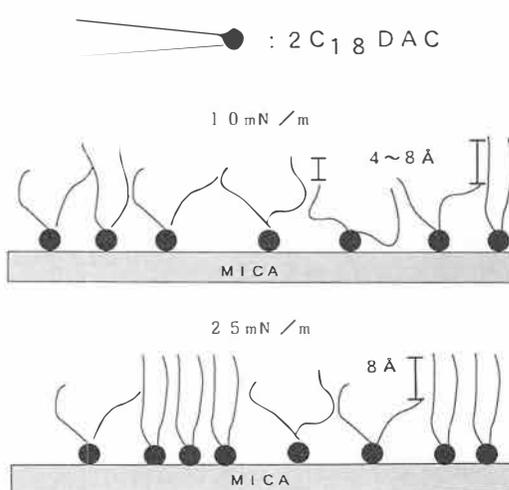


図4 Schematic representation of molecular arrangement in monolayer LB films of $2C_{18}DAC$ transferred on mica at surface pressures of 10 and 25 $mN\ m^{-1}$ at $25\ ^\circ C$.

を持つ膜を形成する。面内での分子の二次元的な秩序性は見られなかった。陽イオン性の $2C_{18}DAC$ 分子は、荷電した親水基間の静電反発力のゆえに、水面上にむしろ広い距離を保って配列している。結果として、 $\pi-A$ 等温線は膨張膜の挙動を示し、単分子膜は低い圧力で崩壊する。膨張膜ではアルキル鎖は一部屈曲しているであろう。AFMで観察された $4-8 \text{ \AA}$ の高低差は伸びたアルキル鎖と屈曲した鎖との長さの違いである。それゆえ、イオン性の $2C_{18}DAC$ 分子間の強い静電反発力は、アラキジン酸膜やオクタデシルジメチルアミノキシドのアニーリング膜⁹⁾よりも粗いLB膜表面を生じる。

Evansら^{10,11)}は有機溶媒に溶解した $2C_{18}DA$ 分子を雲母表面に吸着させ、AFMによって観察した。そのような単分子膜では、分子は規則的に配列した構造を形成した。このとき得られた分子占有面積(51 \AA^2)はこの研究での $2C_{18}DAC$ の面積よりも小さかった。このことから吸着分子はラングミュア膜よりも密に配列していることが明らかとなった。吸着過程において、両親媒性分子の陽イオン性親水基は負に荷電した雲母表面と静電的に結合しているため、両親媒性分子は雲母の陰イオン性電荷の分布と同じ配列をとる。この状況では、水面上のラングミュア膜で起こるような親水基間の静電反発は起こらない。

Evansら¹⁰⁾はまた $25-50^\circ\text{C}$ での $2C_{18}DA$ 単分子膜中の分子配列の温度依存性を研究した。液晶ゲル転移温度は 25 と 50°C の間にある。つまり、分子は 25°C では規則的に配列しているのに対して、 50°C では無秩序である。この事実によって、ラングミュア膜内の $2C_{18}DAC$ 分子の無秩序な配列はアルキル鎖の融解の結果ではなく親水基間の静電反発によるとした前述の結果を支持する。

$\pi-A$ 等温曲線が似ていることから、調製直後の単分子LB膜中の $2C_{18}DA \cdot Cin$ 分子は $2C_{18}DAC$ 分子とよく似た配列をとると推定できる。分子配列を図5左に模式的に示した。珪皮酸イオンは両

親媒性分子の単分子膜中に挿入されているのではなく、単分子膜の親水表面上に静電結合している。このとき、珪皮酸イオンは $2C_{18}DA$ イオンとイオン対を形成して芳香環を水面内に向けて配列している。この種のイオン対構造はクロロホルム中での構造つまり珪皮酸イオンと $2C_{18}DA$ イオンとのイオン対構造を反映している。この状態でLB膜を雲母上に転移することはできなかった。おそらく珪皮酸イオンの疎水的な芳香環が親水的な雲母表面に付着しにくかったと考えられる。ラングミュア膜が圧縮される時、同じ配列は高い表面圧でも保持される。しかしながら、もし膜が一定の表面圧に保たれるとき、珪皮酸イオンは長時間の間に単分子膜内に挿入する(図5右下)。そのとき、占有面積は約2倍に増加する。珪皮酸イオンの再配列によって $2C_{18}DA \cdot Cin$ 分子の初期配列において生じた分子配列上の不利が緩和され、水面には親水基が配置する。

単分子膜への珪皮酸イオンの挿入は別の実験によっても証明された。 $2C_{18}DAC$ 単分子膜を調製した後に過剰な珪皮酸ナトリウムをトラフ内の水に添加し、 $\pi-A$ 等温線の時間依存性を一定表面積で調べた。平衡(約30時間)後の $\pi-A$ 曲線は平衡後の $2C_{18}DA \cdot Cin$ の曲線と一致した。この結果は、珪皮酸イオンが $2C_{18}DA$ イオンとまず静電的に結合し、それから単分子膜内部に貫入するモデルと一致する(図5右)。

図6に平衡後の $2C_{18}DA \cdot Cin$ のLB膜中での分子配列を図示する。珪皮酸イオンが挿入された後の単分子膜では、疎水領域に十分な空間があるため、伸長したアルキル鎖が屈曲した鎖と共存する。結果として、膜表面は粗くなる。単分子膜において観察された 30 \AA 高さは伸びたアルキル鎖を持つ分子の長さに対応するのに対して、屈曲したアルキル鎖を持つ分子の長さは $13-20 \text{ \AA}$ である。3層LB膜の高低差が 58 \AA であることから、平均の単分子層厚は 19 \AA である。この高さは伸びた分子の長さよりも短い。このことは両親媒性分子が相互貫入した状態で配列していることを示

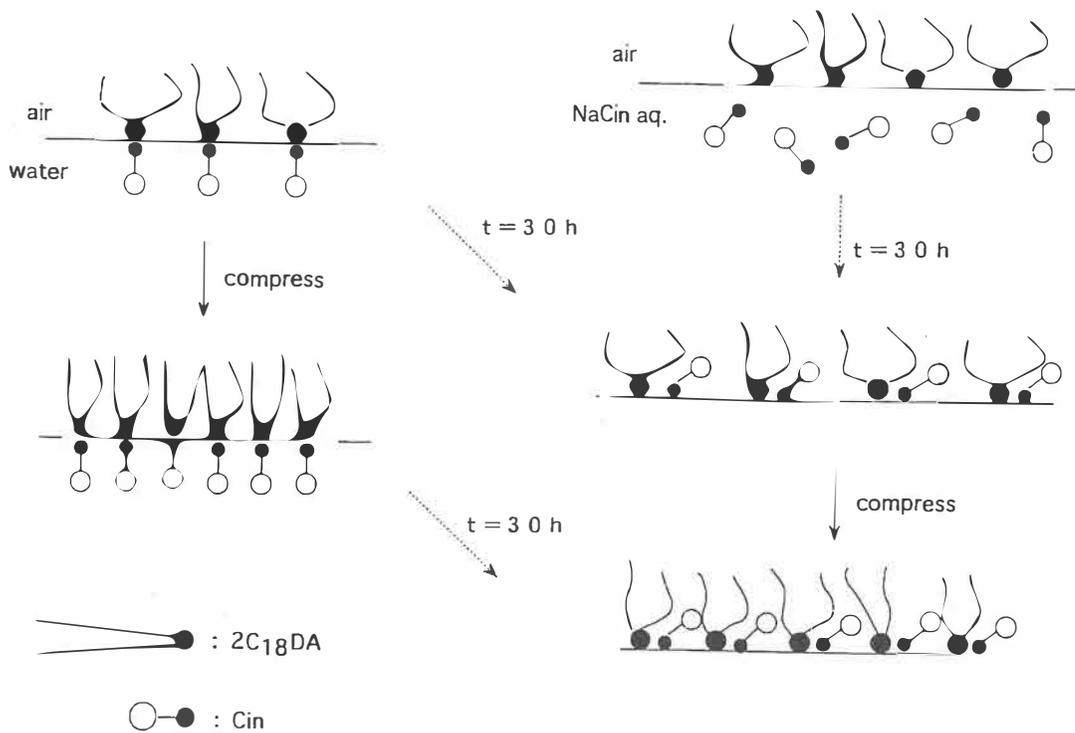


図5 Schematic representation of time dependence of molecular arrangement in monolayer of $2C_{18}DA \cdot Cin$ on water subphase at $25\text{ }^{\circ}C$.

唆している。

水中に分散した $2C_{18}DA$ ベシクル上での珪皮酸の光二量化において生じる可能な4種の二量体のうち、*anti*-HH型二量体がより豊富に形成される⁴⁾。*anti*-HH型二量体の形成は二つの珪皮酸分子が平衡に配列したときに可能である^{3,4)}。そのような配列は、珪皮酸分子がいずれもベシクル表面に結合したときまたはベシクル内部に貫入したときに生じる。後者のモデルはアルキルジメチルアミノキシドベシクルに対して確認されている⁷⁾。現在の仕事では、 $2C_{18}DA$ ラングミュア単分子膜内に珪皮酸が挿入することが明白になった。ベシクル内での $2C_{18}DA$ 分子の配列に似て、二つの珪皮酸分子が平行配列していることがこの事実によって支持された。

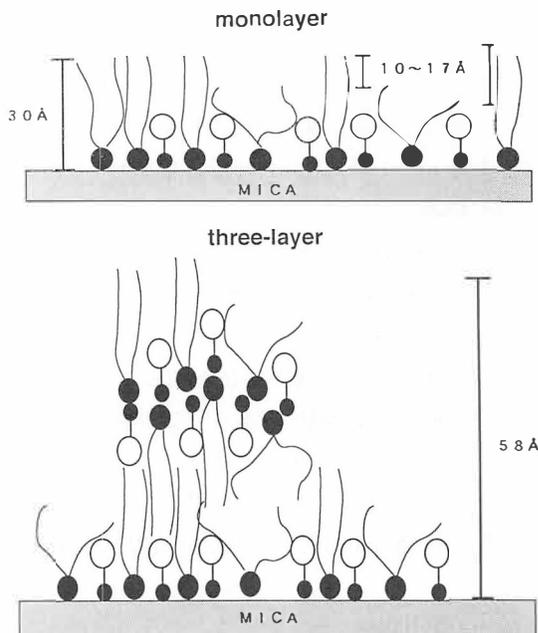


図6 Schematic representation of molecular arrangement in monolayer and three-layer LB films of $2C_{18}DA \cdot Cin$ after equilibrium transferred on mica at a surface pressure of 25 mN m^{-1} at $25\text{ }^{\circ}C$.

引用文献

- 1) Kalyanasundaram, K. Photochemistry in Microheterogeneous Systems; Academic Press, Inc., Orland, Florida, 1987.
- 2) Usami, H.; Takagi, K.; Sawaki, Y. Clay-Inclusion Photocyclodimerization: Intercalation and Migration of Stilbazolium Ions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88, 77-81.
- 3) Takagi, K.; Itoh, M.; Usami, H.; Imae, T.; Sawaki, Y. Organized Photodimerization of Unsaturated Carboxylates. Selectivity Control by Normal and Reversed Micelles. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1994, 2, 1003-1009.
- 4) Imae, T.; Tsubota, T.; Okamura, H.; Mori, O.; Takagi, K.; Itoh, M.; Sawaki, Y. Photocyclodimerization of Cinnamic Acid on a Reaction Matrix: Structural Effect of Molecular Assemblies Constructed by Amphiphilic Compounds. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 6046-6053.
- 5) Imae, T.; Mori, O.; Takagi, K.; Itoh, M.; Sawaki, Y. Self-Assembly Formation of Amphiphilic Molecules Mixed with Photoreactive, Aromatic Unsaturated-Acids: Examination by Light Scattering. *Colloid Polym. Sci.* 1995, 273, 579-583.
- 6) Takagi, K.; Nakamura, T.; Katsu, H.; Itoh, M.; Sawaki, Y.; Imae, T. Photochemical Cyclodimerization of Cinnamic Acids Included in Surfactant Amine Oxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996, 227, 135-138.
- 7) Okamura, H.; Imae, T.; Takagi, K.; Sawaki, Y.; Furusaka, M. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Supramolecular Assemblies in Ternary Systems of Alkyldimethylamine Oxide/Cinnamic Acid/Water. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 180, 98-105.
- 8) Imae, T.; Kakitani, M.; Kato, M.; Furusaka, M. Effect of Organic Additives or Counterions on the Supramolecular Assembly Structures Constructed by Amphiphiles. A Small-Angle Neutron Scattering Investigation. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 20051-20055.
- 9) Mori, O.; Imae, T. Atomic Force Microscope Observation of Monolayers of Arachidic Acid, Octadecyldimethylamine Oxide, and Their Mixtures. *Langmuir*, 1995, 11, 4779-4784.
- 10) Tsao, Y.; Yang, S. X.; Evans, D. F.; Wennerström, H. Interactions between Hydrophobic Surfaces. Dependence on Temperature and Alkyl Chain Length. *Langmuir* 1991, 7, 3154-3159.
- 11) Liu, Y.; Wu, T.; Evans, D. F. *Langmuir* 1994, 10, 2241.