

学 位 論 文 題 名

Langmuir-Blodgett Films of Nonamphiphilic Molecules: Fabrication and Structural Analysis

(非両親媒性分子で形成されたラングミュア・プロジェクト膜：
作製と構造解析)

学位論文内容の要旨

ラングミュア・プロジェクト(LB)膜は、気-水界面上に形成された単分子膜を一定の表面圧のもとで圧縮し固体基板上に移し取り作製される。これまで安定な単分子膜や LB 膜を作製する際には、膜を形成する分子として親水性部位と疎水性部位とを合わせもった両親媒性分子が広く用いられてきた。両親媒性分子において、親水性部位は水面側に疎水性部位は気相方向に配向するので分子の向きが自発的に一方向に揃った膜が作製できる。この特徴のために LB 法は分子レベルで分子の配向とパッキングを制御できる有効な手法の一つとして、特に制御された分子配列を要求する機能性有機超薄膜を作製する場合に有効である。これに対して、非両親媒性分子を用いて単分子膜や LB 膜を形成させる研究例は、大環状のフタロシアニンやポルフィリン誘導体などの長鎖アルキル基を有さない非両親媒性分子を除きほとんど報告されていない。

最近、両親媒性分子の単分子膜を気-水界面上で無機層状化合物と複合化することで、熱力学的、あるいは機械的により安定な LB 膜を得るための研究が行われている。たとえば、スメクタイト系粘土鉱物の懸濁液を下層水に用いての複合 LB 膜の作製はその一例である。粘土は水中で剥離して電荷を持った板状粒子として存在している。この粘土表面の電荷を利用してイオン性の両親媒性分子と粘土との複合薄膜が作製されてきた。

私は、このような粘土の懸濁液を下層水に用いると、イオン性分子でかつ水に溶けない分子であれば、粘土層の表面に分子が吸着して粘土-イオン性分子複合膜を形成する事ができる可能性に着目した。もしこれが正しければ、分子が必ずしも長鎖アルキル基を有さなくても高品位の LB 膜が形成されることが期待される。以上のような観点から、本研究では長鎖アルキル基を有さない非両親媒性分子と無機層状化合物の一つである粘土による新規な LB 膜を作製することを目的とした。具体的には、スメクタイト系粘土鉱物の懸濁液を下層水に用い、種々の長鎖アルキル基を有さない分子による LB 膜作製を試み、その作成条件の最適化と構造解析を試みた。長鎖アルキル基を有さない分子が利用できれば合成の繁雑さが軽減され、LB 膜の研究に用いることができる分子の幅を広げることができる。また、長鎖アルキル基を有さない分子を用いることで膜中の単位体積中の分子の密度を高めることもできる。さらに、このような複合膜を機能薄膜として用

いる場合、長鎖アルキル基が無いほうが、膜による機能発現（分子識別等）がより顕著になることも期待される。製膜条件と得られた膜の特徴との関係を調べることにより、このような系における LB 膜作製に関するメカニズムを解明することを目指した。

本研究では、以下に述べるよう 3 種の長鎖アルキル基を有さない非両親媒性のイオン性または極性分子を取り上げた。すなわち、膜を形成する分子としては、まず始めに分子形状が球状のイオン性のルテニウム 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン化合物($[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$)を用いた。作製条件として、下層水の粘土濃度を様々に変化させ、数百枚の複合 LB 膜を作製した。その際の表面圧-分子占有面積(π -A)等温曲線の観察及び得られた膜の吸収スペクトルから、ゲスト分子の粘土への吸着は膜の圧縮後ではなく、気-液界面への $[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$ の展開後すぐに起こり、観察される π -A 曲線は粘土粒子間の反発力に起因することが明らかとなった。この事実と関連して、膜中の分子密度が大きい膜を得るためには、下層の粘土懸濁液の濃度を薄くした方が良いことがわかった。一方、下層の粘土懸濁液の濃度を薄くすると、粘土粒子に付着する前の下層への $[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$ の溶解が問題となることがわかった。そこで、下層中にこの錯体の対イオンを含む塩を共存させて、 $[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$ の溶解度を落とした条件下での膜作製も試みた。得られた結果から、過塩素酸のイオン濃度が $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ かつ下層水の粘土濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ のとき、 $[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$ が高密度かつ溶解せずに粘土表面に配列させられることを見出した。加えて、下層水の粘土濃度が $2.5 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ のときは下層水に過塩素酸イオンを共存しなくても、過塩素酸のイオン濃度が $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ かつ下層水の粘土濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ の条件で得られた膜と同等に高密度に分子が配列した膜が得られることがわかった。

次に形状が棒状のインドリンと 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン誘導体とで形成されるツビッターイオン性の化合物(ind-TCNQ)を用いた。棒状の両親媒性分子を用い、粘土とゲスト分子との間の静電的な相互作用が膜厚方向にどの程度の距離まで及ぶかを調べた。その結果、静電的な相互作用は粘土層に直接接しているゲスト分子の層にのみ有効であることが明らかとなった。

最後に、本研究で創案した粘土との複合化による LB 膜作製手法がイオン性分子のみならず極性分子へも応用できるかを、2,5-ビス(*p*-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン(DMACCP)を用いて調べた。その結果、極性分子を用いても再現性よく膜を作製できたのみならず、少なくとも 15 層まで膜が同一の移行比で均一に積層することを見出した。

以上示したように、長鎖アルキル基を有さない非両親媒性のイオン性または極性分子を粘土と組み合わせることで、分子が配向した LB 膜を作製できることを見出した。多くの LB 膜を系統的に調べることで製膜のメカニズムを明らかにした。その結果、製膜条件を最適化することにより、分子が高密度かつ高度に配向した LB 膜が作製可能となることを示した。

本研究の成果はこれまでに 7 報の原著論文として専門誌に掲載した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 端 和 重
副 査 教 授 中 田 允 夫
副 査 教 授 山 岸 皓 彦 (東京大学大学院理学系研究科)
副 査 助 教 授 川 俣 純 (山口大学理学部)

学 位 論 文 題 名

Langmuir-Blodgett Films of Nonamphiphilic Molecules: Fabrication and Structural Analysis

(非両親媒性分子で形成されたラングミュア・プロジェクト膜：
作製と構造解析)

近年、分子を 1 個の機能素子として固体基板上に集積し、それによって低エネルギー作動の微細化デバイスを実現する試みが盛んである。このような目的のためには、分子を 2 次元規則的に配列した固体面を実現することが不可欠である。これを実現するための代表的な方法としてラングミュア・プロジェクト(LB)法がある。LB 法では、気-水界面上に形成された単分子膜を一定の表面圧のもとで圧縮し固体基板上に移し取り作製される。これまで、安定な単分子膜や LB 膜を作製する物質としては、自発的膜形成のために親水性部位と疎水性部位とを合わせもった両親媒性分子が用いられてきた。これに対して、非両親媒性分子を用いて単分子膜や LB 膜を形成させる研究例は、大環状のフタロシアニンやポルフィリン誘導体などの長鎖アルキル基を有さない非両親媒性分子を除きほとんど報告されていない。しかし一般には、分子本来の機能が上に述べた両親性とは相容れないことが多く見られる。例えば、長鎖アルキル基部分は膜による分子認識や物質透過性に障害となる。このために、非両親媒性有機分子の薄膜化は機能性材料開発の大きな挑戦課題のひとつである。

本研究では、このような課題を解決するためのひとつとして、有機物質を気-水界面上で無機層状化合物と複合化することで、熱力学的・機械的に安定な分子性薄膜を得る可能性に着目した。今までにこのような方法として、たとえばスメクタイト系粘土鉱物の懸濁液を下層水に用いその上に有機両親媒性物質を展開して複合 LB 膜の作製が行われてきた。粘土は水中で剥離して電荷を持った板状粒子として存在している。この粘土表面の電荷を利用してイオン性の両親媒性分子と粘土との複合薄膜作製が可能となる。

そこで本研究では、粘土の懸濁液を下層水に用いるとイオン性分子でかつ水に難溶性分子である限り粘土層の表面に分子が吸着して粘土-イオン性分子複合膜を形成する事ができる可能性に

着目した。もしこれが正しければ、分子が必ずしも長鎖アルキル基を有さなくても高品位の LB 膜が形成されることが期待されるのである。このような観点から、本研究では長鎖アルキル基を有さない非両親媒性分子と無機層状化合物の一つである粘土による新規な LB 膜を作製することを目的とした。粘土鉱物との複合物質としては、高度の分子認識能の期待される金属錯体、分子内の電荷移動によって大きな双極子を有する有機分子、あるいは折れ曲がった π 電子系を有する異方性電子分極を有する有機分子などが選ばれた。これらはいずれも単独では、分子性薄膜の製作が困難な物質である。これらの物質と粘土鉱物との複合 LB 膜製作を試み、その作成条件の最適化と構造解析を試みた。膜の解析には、分子配向の乱れを敏感に反映する第二次高調波発生 (SHG) を用いた。以下にこれらの物質を用いた結果について述べる。

まず始めに分子形状が球状に近く、しかも大きな疎水性ポケットをもつために選択的にほかの分子を取り込む可能性のあるルテニウム 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン化合物 ($[\text{Ru}(\text{dpphen})_3](\text{ClO}_4)_2$) について調べた。製膜条件として下層水の粘土濃度を様々に変化させ、数百枚の複合 LB 膜を作製した。その際の表面圧-分子占有面積(π -A)等温曲線及び得られた膜の吸収スペクトルから、この金属錯体と粘土粒子との結合は膜の圧縮後ではなく、気-液界面への展開後直ちに起こることが明らかにされた。これより観察された膜の表面圧の由来は粘土粒子間の反発力に起因することが明らかとなった。この事実と関連して、膜中の分子密度が大きい膜を得るためには下層の粘土懸濁液の濃度を低くすることが有利であることが導かれた。しかし下層の粘土懸濁液の濃度が低くなりすぎれば、粘土粒子との複合化前に下層への溶解が起こってしまう。この問題を解決するために、本研究では下層中にこの錯体の対イオンを含む塩を共存させることが発案された。詳細な検討の結果、最適な過塩素酸イオン濃度、粘土濃度、展開する金属錯体量が決められた。その結果、機能性素子としての $[\text{Ru}(\text{dpphen})_3]^{2+}$ イオンが高密度かつ溶解せずに粘土表面に規則配列することが見出された。

次に分子内電荷移動を有する棒状分子であるインドリンと 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンとが結合した対イオン性化合物(ind-TCNQ)について調べた。この分子を用いて粘土と有機分子イオンとの間の静電的相互作用が膜厚方向にどの程度の距離まで及ぶかを明らかにしようとした。膜の電子スペクトル、SHG 測定の結果から、静電的な相互作用は粘土層に直接接している有機分子の 1 分子層にのみ有効であることが明らかとなった。

最後に、本研究で創案した粘土との複合化による LB 膜作製手法がイオン性分子のみならず極性分子へも応用できるかを、折れ曲がった大きな π -電子系を有する 2,5-ビス(*p*-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン(DMACCP)を用いて調べた。その結果、極性分子を用いても再現性よく膜を作製できたのみならず、少なくとも 15 層まで膜が均一に積層することを見出した。

以上の結果は 7 報の原著論文にまとめられている。ここで得られた薄膜はいずれも今後機能性薄膜として期待されるものである。よって、審査員一同はこれらの成果を評価し、著者は北海道大学博士 (理学) の学位を授与されるし資格があるものと認める。