

分子集合体の階層的構造化

分子認識素子研究分野 下村政嗣

本研究分野では、生物の持つ階層的な構造化による組織形成と機能発現を模倣することで、高分子の階層的構造化を特徴とする機能性材料を設計・構築しようとしている。ここでは主として、ナノサイズの二次元分子組織である単分子膜・二分子膜を基本構造要素として、それらの二次元結晶エンジニアリングに基づく分子設計、高分子との複合化による固定化・材料化、メソスコピック領域での組織形成、さらに高分子キャストフィルムの作製過程で形成される散逸構造を利用したメソスコピック領域での階層的構造化、を紹介する。

1 はじめに

生物は、蛋白質や核酸、脂質分子などの生体分子がクーロン力や疎水結合などの分子間相互作用によって生体膜などの分子集合体となり、分子集合体が集まって細胞内小器官と呼ばれるオルガネラを形成し、さらに、種々のオルガネラが集合して細胞、細胞の集合体としての組織、組織から器官、そして生体へといった、ナノメートルからメートルへといった階層的な構造化を有している。また、それぞれの階層レベルにおいて特異な形態を形成し、そのパターンに特徴的な機能を発現している(図1)。個々の分子を種々の分子間相互作用を用いて集積化しナノサイズの分子組織を構築しようとする試みは超分子化学として成功をおさめつつある。しかしナノメートルサイズの分子集合体をさらに階層化し、ミクロンサイズにいたる高次構造を構築しようとする試みはほとんどなされていない。

本研究分野では、生物の持つ階層的な構造化による組織形成と機能発現を模倣することによって、分子の階層的構造化を特徴とする機能性材料の設計・構築を目指している(図1)。具体的には、ナノサイズの二次元分子組織である単分子膜・二分子膜を基本構造要素として、高分子との複合化による固定化・材料化、高分子キャストフィルムの作製過程で形成される散逸構造を利用したメソスコピック領域での階層的構造化をおこなっている。

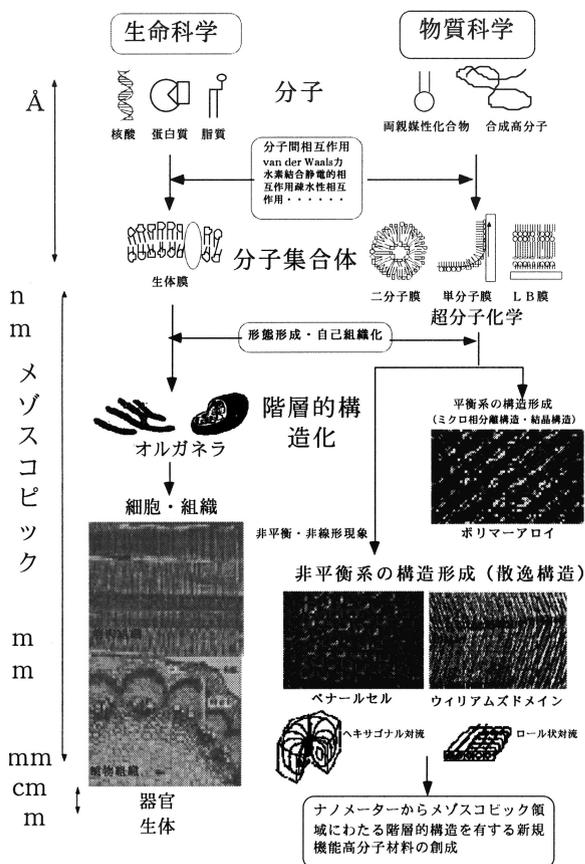
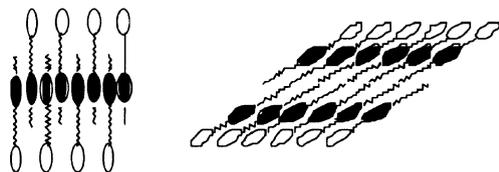
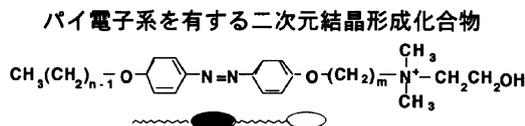


図1 階層的構造化による高分子の組織化

2 ナノメートルスケールにおける二次元分子集合体の組織化

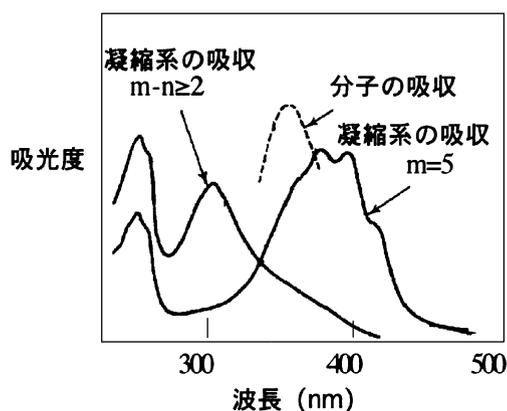
アゾベンゼンやスチルベンなどのパイ電子系発色団を有する一本鎖型両親媒性化合物は水中で自



凝縮系の構造
 $m - n > 2$

凝縮系の構造
 $m = 5$

二次元結晶のクリスタルエンジニアリング
(分子構造とパイ電子凝縮構造の相関性)



吸収スペクトルのDavydov分裂

図2 二次元ナノ構造体の結晶工学

発的に会合してナノメートルサイズの分子組織である二分子膜構造を形成する。さらに、規則的に配列し強くスタッキングしたパイ電子系においては励起子が形成され、吸収スペクトルにおけるDavydov分裂が観察された。発色団の二次元配向と化学構造、とりわけアルキル鎖長には相関性がみられた[1]。親水部と発色団をつなぐスペーサーアルキル鎖が短い場合には、分子が傾いた配向をとり吸収スペクトルは長波長シフトする。一方、発色団が分子の中央に位置する場合にはカードパック様の分子配向と著しい短波長シフトがおこる(図2)。分子構造とナノ構造の相関性は一般的であり、この結果は、分子構造を決定することで組織構造の設計を可能とする点で、ある種の「クリスタルエンジニアリング」といえる。

また、二分子膜水溶液を固体基板にキャストすることで透明で自己支持性のあるフィルムとして固定化できる。二分子膜構造とその特性が保持

されることは分光とX線回折により明らかになった。固定化によって二次元分子組織体の機能性超薄膜材料としての展開が可能となった。

一方、分子レベルの超薄膜を作製する方法としてLB(Langmuir-Blodgett)法がよく用いられている。これは、水面上に形成された単分子膜を固体基板上に積層して制御された膜厚の分子フィルムを作製する方法である。二分子膜化合物は水に溶けて会合体を形成するので、純水上に化合物を展開する通常の方法では安定な単分子膜が形成されずLB膜を作製するのは困難であった。二分子膜化合物の多くは電荷を有しており、反対電荷を有する高分子電解質と混合すると水に不溶の高分子性イオン対、つまりポリイオン複合体を形成する。膜化合物を反対電荷の高分子水溶液上に展開すると気液界面でポリイオン複合体が形成され安定な単分子膜になることを見だし、LB膜として固体基板上に移し取ることに成功した。さらに、X線光電子分光法による組成分析と表面プラズモンによる膜厚測定の結果、高分子が膜化合物の対イオンとしてほぼ量論的にLB膜の中に取り込まれていることが明らかにした[2]。ポリイオン複合体法は単分子膜を鋳型とした高分子の配列制御法にも用いられる。例えば、カチオン性でかつインターカレーターであるアクリジン誘導体からなる単分子膜を鋳型としてDNA分子が二次元に配列することを見出した[3]。

3 分子系超構造の作製—メゾスコピック領域での構造形成と制御

3.1 分子認識によるDNA-Mimeticsの作製

DNAはWatson-Crick型の相補的な塩基対を形成することによって二重螺旋構造を形成する。DNAでみられる分子組織化を模倣し、水素結合形成に基づく分子認識による二次元分子組織体を作製した。

図3aはオクタデシルシトシン単分子膜の表面圧-面積等温線(π -A曲線)である。純水上では安定な単分子膜は形成されていない。下水相に相補対であるグアノシンやデオキシグアノシンなど

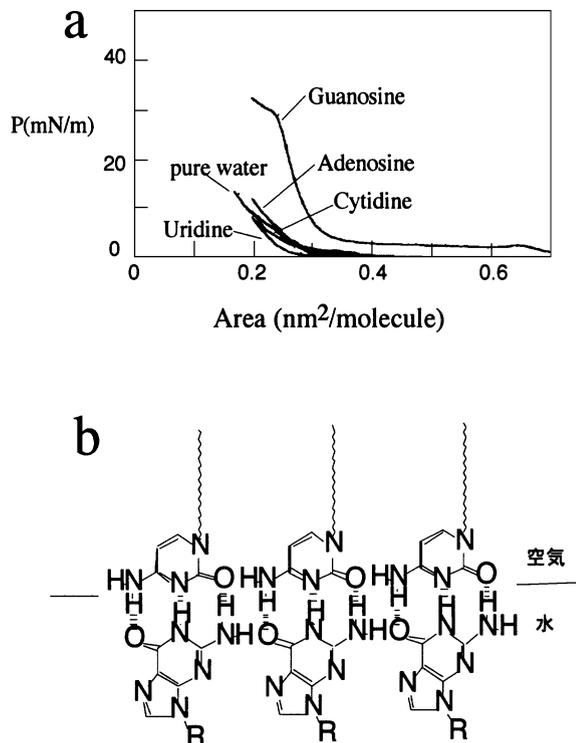


図3 オクタデシルシトシン単分子膜の分子認識

を添加すると安定な単分子膜の形成を示す等温線が得られた。非相補的な塩基を添加しても純水上の等温線とほとんど違いがないことから、気液界面に於いて Watson-Crick 型の塩基対を形成することで安定な単分子膜として二次元に組織化されたものと考えられる (図 3b)。蛍光顕微鏡による単分子膜の形態観察の結果、純水上では三次元の微結晶が形成されるのに対し (図 4a) スクレオシドの不斉性を反映したスパイラル状の数百マイクロンの二次元結晶が形成されることを見いだした (図 4b)。さらに両親媒性のインターカレーターであるオクタデシルアクリジンオレンジがキラル結晶相中に取り込まれることから、DNA 中でみられるような塩基対のスタッキングが二次元分子組織体中でも起こっていると結論できる [4]

3.2 スチルベン単分子膜の光モルフィズム [5]

二本のアルキル鎖を有するスチルベン化合物の単分子膜の π -A 曲線は光によるトランス - シス異性化によって大きく変化する。これは、異性化反応に伴う分子サイズの変化を反映したものである。 π -A 曲線からは、単分子膜中における分子

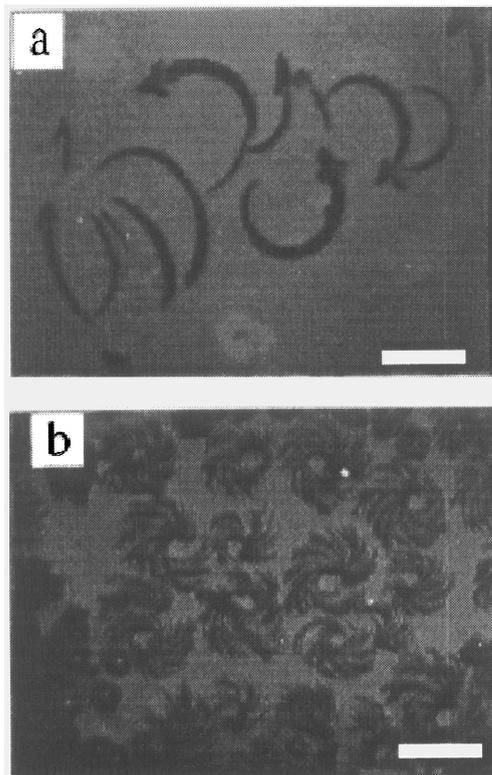


図4 核酸塩基単分子膜のメソスコピック組織形成 (スケールは100マイクロン)

凝集状態を直接的に評価することは困難である。蛍光顕微鏡観察による単分子膜のその場観察の結果、トランス体単分子膜は二次元結晶相を形成し (図 5 下図の黒点)、光異性化によって結晶消失し、逆反応によって再びデンドライト状結晶として生成することが明らかになった。これは、メソスコピック領域における二次元分子組織体相変化の光スイッチングである (図 5)。

4 散逸構造を利用した高分子集合体の階層的構造化—ナノサイズからマイクロンへ

単分子膜で観察されたマイクロンサイズの結晶は、平衡系の熱力学に支配されたメソスコピック領域での構造形成である。一方、我々の身の回りには、非平衡開放系の熱力学に支配されたダイナミックな構造形成がある。例えば、加熱流体中で形成されるベナールセルや、電場下の液晶で見られるウィリアムズドメインは対流によって形成される秩序構造、すなわち散逸構造である (図 1)。

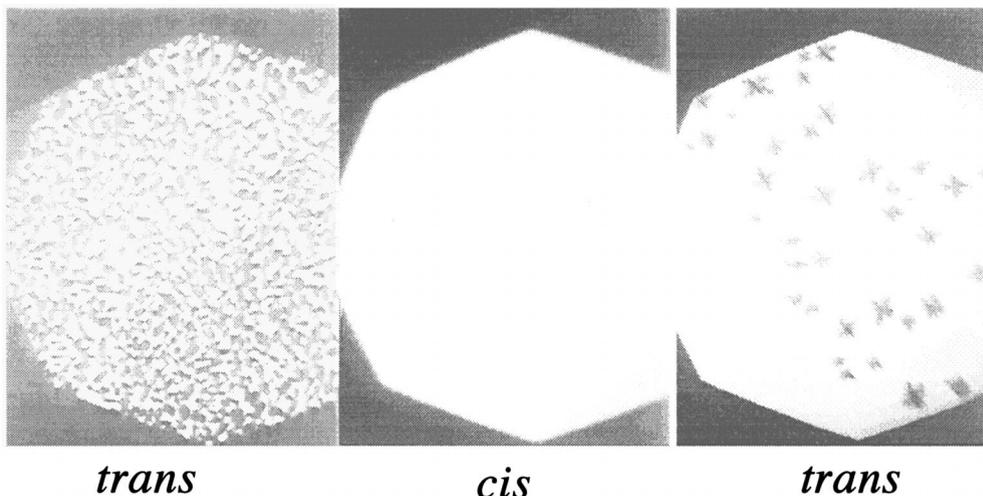
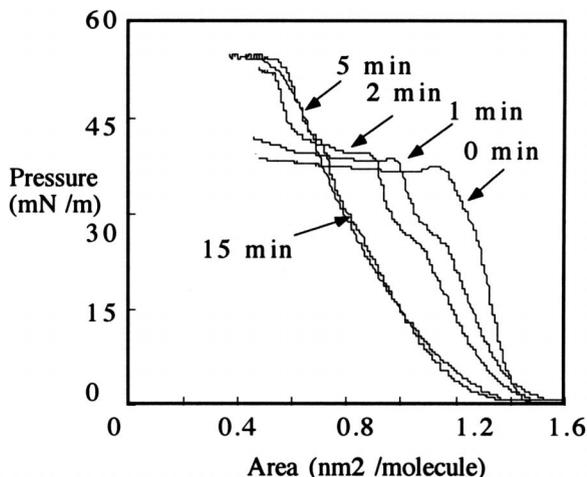
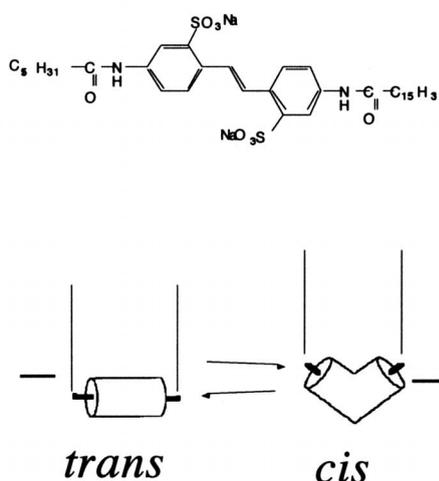


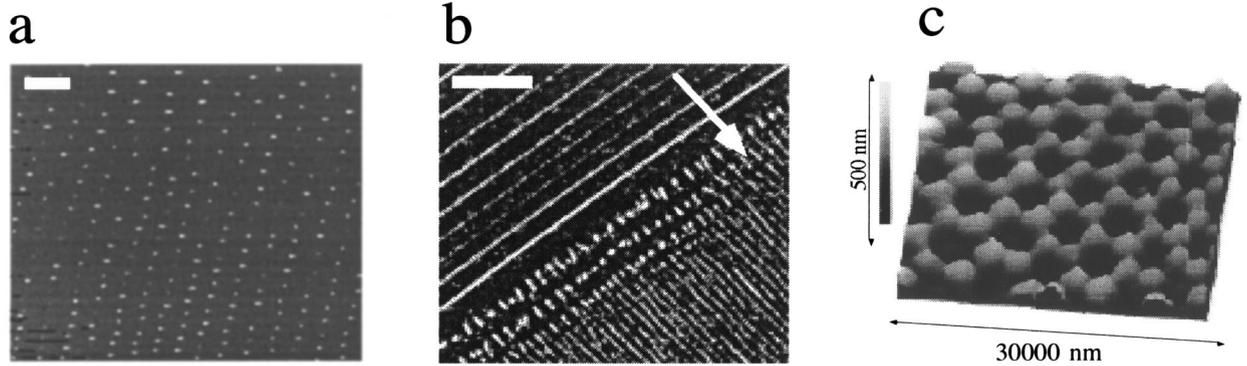
図5 スチルベンのトランス-シス光異性化による表面圧-面積曲線の変化と相状態の変化（単分子膜の蛍光顕微鏡観察）。写真の黒点は二次元結晶相であり、シス化することで流動相に転移する。さらにトランスにもどると、デンドライト状の結晶相が再生する。

散逸構造の形成は、複雑なパラメーターに支配されてはいるものの、きわめて一般的な物理現象であり、原理的には全ての高分子に適用可能である。それゆえ、散逸構造を利用した高分子の組織化が可能となる。

本研究分野では、キャスト法によって高分子フィルムを作製するプロセスと、そこでの高分子の dewetting に着目した。なぜならば、稀薄溶液から高分子を固体基板にキャストする過程は、溶媒の蒸発により濃度、温度、粘度、など様々な物理パラメーターが、時々刻々と変化していく、きわめて複雑な非平衡系と考えられるからである。ポ

リスチレンならびに、ナノメータスケールのラメラ構造を自発的に形成する、両親媒性化合物（ジヘキサデシルジメチルアンモニウム塩）とポリスチレンスルホン酸からなるポリイオンコンプレックスを選び、ガラスや雲母などの基板に、ベンゼンやクロロホルムなどの稀薄溶液からキャストしたときの様子を光学顕微鏡ならびに原子間力顕微鏡によって観察した。溶液の濃度はミリモルからマイクロモルの範囲で、連続で均一なキャストフィルムを作製する場合にくらべて著しく低い。

親水性の基板にポリマー溶液をのせると、液滴ができ、溶媒の蒸発にともなって小さくなる。溶



a
ポリスチレン会合体の規則配列構造の原子間顕微鏡像（スケール 2ミクロン）（原子間力顕微鏡像）

b
固体基板上に形成されたポリオンコンプレックスのメゾスコピックパターン（蛍光顕微鏡像、スケール 100ミクロン）

c
固体基板上に形成されたポリオンコンプレックスのハニカムパターン（原子間力顕微鏡像）

図6 散逸構造の固定化によって形成される高分子のメゾスコピックパターン

媒蒸発の初期には溶液界面はスムーズに移動するが、しばらくすると間欠的に界面がジャンプして後退しはじめる。さらに溶液の濃度が高くなると、連続相としての高分子フィルムが得られる。図6aは、ポリスチレンのクロロフォルム溶液を雲母上にリンスした後、基板表面を原子間力顕微鏡で観察したものである[6,7]。直径数百ナノメートル、高さ数十ナノメートルのポリスチレンの塊が、規則的に配列している。ポリスチレンのような、疎水的高分子を親水的な基板にキャストすると、ポリマーが基板上ではじかれる、いわゆるdewettingがおこりポリマーが凝集することが知られている。しかしこれまで、dewettingによる規則構造の形成は報告されていない。

さらに、溶液濃度が増大すると、溶液界面において高分子のゲル化がおこりはじめ溶液の界面はスムーズに後退できなくなる。間欠的な界面の後退がおこる濃度領域では、マランゴニ効果によって溶液界面上でのポリマー濃度の不均一化がおこり、濃縮された部分からフィンギング現象が発生する。雲母のような平滑性に富む基板では、フィンギングが成長しライン状に発達していく様子が観察された（図6b）。溶媒の蒸発過程を詳細に検討した結果、マランゴニ効果やフィンギング不安定性は、溶液中央部に形成されるベナール対流によることを明らかとなった。この結果は、溶媒蒸発時に形成される散逸構造が高分子のパタ

ーンとして固体基板上に固定化されたことを意味している[8]

さらに、溶媒蒸発が進み連続したフィルムができる濃度域では、ハニカム状の二次元ネットワークが形成されることを見いだした（図6c）。有機溶媒が蒸発する際の潜熱によって空気中の水分子が凝結し、微小な水滴ができ、さらに潜熱によって溶液内に生じた対流によって基板表面まで運ばれ、溶液界面の移動によって基板上に固定化され、さらに水が蒸発することでポリマーのネットワークが取り残される、という機構で規則的な二次元ネットワークが形成される[9]

5 おわりに

パイ電子相互作用、静電的結合、疎水性相互作用、特異的な水素結合などの様々な分子間相互作用を巧みに組み合わせることで、ナノメートルレベルにおける分子の二次元組織化に成功した。また、メゾスコピック領域での組織化に、時空間構造を与える物理現象としての散逸構造に着目した点は、本研究分野の独創である。以上の結果は、ナノサイズにおいて自発的に二次元分子集合構造を形成する物質を用いることで、ナノメートルからマイクロメートルにいたる、階層的な構造化を特徴とする新しい分子材料の創成が可能となることをしめすものである。

[参考文献]

- [1] M. Shimomura, S. Aiba, N. Tajima, N. Inoue, K. Okuyama. *Langmuir*, **11**, 969-976 (1995)
- [2] M. Shimomura. *Prog. Polym. Sci.*, **18**(2), 295-339 (1993)
- [3] K. Ijro, M. Shimomura, M. Tanaka, H. Nakamura, K. Hasebe. *Thin Solid Films*, **284/285**, 780-783 (1996)
- [4] M. Shimomura, F. Nakamura, K. Ijro, H. Taketsuna, M. Tanaka, H. Nakamura, K. Hasebe. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2341-2342 (1997)
- [5] O. Karthaus, K. Hioki, M. Shimomura, R. Tahara, H. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9174-9175 (1996)
- [6] O. Karthaus, K. Ijro, M. Shimomura. *Chem. Lett.*, 821-822 (1996)
- [7] O. Karthaus, L. Gråsjö, N. Maruyama, M. Shimomura. *Thin Solid Films*, **327-329**, 829-832 (1998)
- [8] N. Maruyama, T. Koito, T. Sawadaishi, O. Karthaus, K. Ijro, N. Nishi, S. Tokura, S. Nishimura, M. Shimomura. *Supramol. Sci.*, **5**, 331-336 (1998)
- [9] N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, S. Nishimura, X. Cieren, O. Karthaus, M. Shimomura. *Thin Solid Films*, **327-329**, 854-856 (1998)