

## 両親媒性イオン対の不溶性単分子膜

江田善昭・Seung-Hee Ryu\*・秋山秀之\*\*・都甲潔\*\*・吉見剛司\*\*\*・石川雄一\*\*\*  
工業化学部・\*忠南大工(韓国)・\*\*九大院システム情報・\*\*\*大分大工

## Insoluble Monolayers of Amphiphilic Ion Pairs

Yoshiaki Eda, Seung-Hee Ryu,\* Hideyuki Akiyama,\*\* Kiyoshi Toko,\*\* Takeshi Yoshimi,\*\*\* and Yuichi Ishikawa\*\*\*

Department of Chemistry,

\*Department of Polymer Science & Engineering, College of Technology, Chungnam National University, Taejeong, Korea

\*\*Department of Electronic Device Engineering, Graduate School of Information Science and Electrical Engineering,

Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

\*\*\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

## 要旨

これまでにない試みとして、二本鎖カチオン-二本鎖アニオンの組み合わせの両親媒性イオン対を合成し、その展開単分子膜の性質を $\pi$ -A曲線より観察した。アニオン成分として弱酸であるカルボン酸を使った結果、カチオン共存下ではカルボン酸のpKaが低くなること、カチオン:アニオンの1:1混合物を展開してもイオン対と全く同じ単分子膜を与えることを見いだした。

## 1. 緒言

## 1.1 両親媒性イオン対

両親媒性カチオン(陽イオン)と両親媒性アニオン(陰イオン)の複化合物である「両親媒性イオン対」は通常のイオン性・ノニオン(非イオン)性界面活性剤よりも密な分子膜を形成するため、単独のカチオン・アニオンには見られない特異な性質を示す。(例えば、単独では水に溶かしても二分子膜を形成しない脂肪酸アニオン(石鹼)と界面活性カチオンから成るイオン対は水中で二分子膜を形成する。)

実は「両親媒性イオン対」は私たちの身近にもよく使われている。例えば台所用洗剤やシャンプーの洗浄力増強剤や増泡剤として補助的に利用されている。(厳密に説明すると、合成したイオン対を洗剤に添加してはならず、洗剤中のノニオン性界面活性剤alkyldimethylamine oxideがプロトン付加して生成したカチオンがアニオン性界面活性剤と結合して結果的に両親媒性イオン対が生じる。)

もう一つの例はリンスである。リンスの主成分はカチオン性界面活性剤である。リンス(カチオン性界面活性剤)を髪に塗ると、毛髪表面に微量に吸着しているシャンプー(アニオン性界面活性剤)と結びついて、イオン対となる。過剰のリンス(水溶性のカチオン性界面活性剤)はお湯ですすぐと取り除かれるが、不溶性のイオン対は毛髪に吸着したまま残り、リンス効果を発揮する。

以上のように、両親媒性イオン対は実用面・学術面の両面から興味深い化合物であるにもかかわらず、その基礎的物性に関しては研究例が少ない。

## 1.2 不溶性単分子膜(L膜)と累積膜(LB膜)

ステアリン酸は脂肪酸の一種である。水になじみやす

い親水基(カルボキシル基(-COOH))と油になじみやすい疎水鎖(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-)を持つ典型的な両親媒性物質でもある。清浄な水の表面に、ベンゼンに溶かしたステアリン酸の溶液を一滴たらすと、溶液はパッと水面上に広がってベンゼンは蒸発し、後にステアリン酸の膜が残る。ステアリン酸分子は、そのカルボキシル基を水につけ、炭化水素鎖を空中に突き出した形をとる。この膜は分子1個の厚みしかない「単分子膜」であり、この方法で容易に単分子膜を調製することが出来る。この単分子膜は「不溶性単分子膜」(Langmuir膜、L膜)と呼ばれる。水中に溶解している界面活性剤分子が気液界面に吸着してできる「吸着単分子膜」とは明確に区別される。

ここで注意しなければいけないことは、ステアリン酸が水に不溶性であるという点である。L膜を作る条件として「分子内に親水基と疎水基を併せ持つ」ことに加え「水に溶けない」ことが重要である。(例外として水溶性タンパク質のL膜があるが、この場合気液界面でタンパク質が変性して不溶性になる性質を利用している。全てのタンパク質に適用できるわけではない。)ステアリン酸は弱酸であり水にほとんど溶けないが、水酸化ナトリウムで中和したステアリン酸ナトリウムはいわゆる石鹼であり、水への溶解度が高くL膜を形成出来ない。つまり純水上ではステアリン酸を含む脂肪酸は安定なL膜を形成するが、アルカリ性条件ではL膜を形成できない。(膜が水に溶けてしまう)

L膜は理想的な二次元系である。その面積を機械的に圧縮していくと三次元の圧力に相当するに表面圧(二次元圧)が面積の減少に伴って上昇する。(三次元の物質を圧縮すると、体積の減少に伴って圧力が上昇することに相当する)この時の表面圧( $\pi$ )を分子占有面積(A、一

分子当たりの面積) に対してプロットしたものを $\pi$ -A 曲線と呼ぶ。(三次元系の  $p$ -V 曲線に相当する) 二次元の L 膜も三次元系と同様に面積変化に伴って気体-液体-固体という相転移を示す。相転移は $\pi$ -A 曲線において屈曲点となって現れる。

よく知られている L B 膜 (Langmuir-Blodgett 膜) は、L 膜を基板に一層~数層うつしとったものである。L B 膜は分子レベルで膜厚や配向を制御できることから、分子エレクトロニクス素子等として当初期待が高かったが実用的な成功例は少ない。(例えばクロロフィル (葉緑素) L B 膜やフタロシアニン L B 膜による太陽電池や光ダイオードの作成の試み等があった)

これらの失敗の理由の一つとして、均一・無欠陥の L B 膜を作るのが意外と難しい事があげられる。最近のブリュースター角顕微鏡や蛍光顕微鏡の発達により水面上の L 膜を直接観察できるようになり、L B 膜以前の L 膜の段階で既に均一ではなく膜成分がナノスケールのクラスターを作った島構造であることが報告されている。このような L 膜から L B 膜を作ると、単一相の膜 (単結晶膜や液晶膜、液膜など) にはならず二次元結晶粒の寄せ集めになってしまう (三次元における空隙の多いセラミックのイメージに近い)。このような欠陥だらけ、粒界だらけの多結晶膜では分子エレクトロニクスどころか、絶縁被膜にすら使えない。

これらの問題点を解決するためには、L B 膜の機能を調べる以前に L B 膜の「材料」である L 膜の性質を調べることが不可欠である。

### 1.3 両親媒性イオン対の不溶性単分子膜

「両親媒性イオン対の不溶性単分子膜」は実用・学術両面から非常に魅力的な題材であるにもかかわらず研究報告例はほとんどない。理由の一つとして、イオン対の性質を調べるためには構成成分であるカチオン・アニオン単独の性質を調べて比較することが必要であるが、単独の界面活性イオンは水溶性なので安定な L 膜を作り得ないことが考えられる。例えばアニオン成分として報告例がある脂肪酸は純水上または酸性条件では安定な L 膜を形成するが、アルカリ性ではカルボキシル基が解離して水に溶けてしまう。また強電解質であるカチオン性界面活性剤は親水性が高すぎて酸性からアルカリ性まで全ての条件で L 膜を形成できない。

これまで報告されてきた両親媒性イオン対は全て一本鎖アニオンと一本鎖カチオンの組み合わせだったため、単独イオンの L 膜を作ることが出来なかった。そこで本研究では、人工二分子膜を形成する二本鎖脂質の合成技術を用いて水に溶けない二本鎖アニオンと二本鎖カチオンを合成し、二本鎖-二本鎖の組み合わせの両親媒性イオン対の L 膜を調製して、単独イオンのそれと比較・検討した。

水に溶けているときの脂肪酸の  $pK_a$  は通常 5 前後であるが、L 膜を形成している脂肪酸の  $pK_a$  はアルカリ性側に片寄る (つまり酸としての性質が弱くなりカルボキシル基が解離しにくくなる) ことが知られている<sup>(1)</sup>。これは解離した親水基間の静電反発を妨げるためだと考え

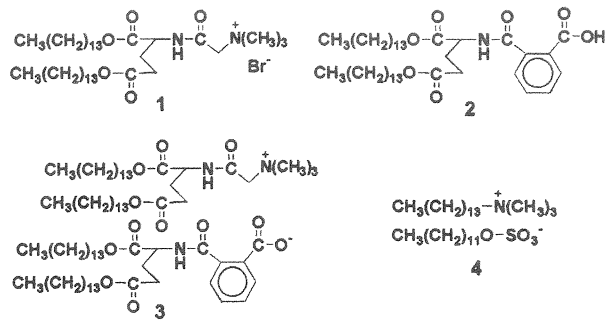


Chart 1. Chemical structures of amphiphiles.

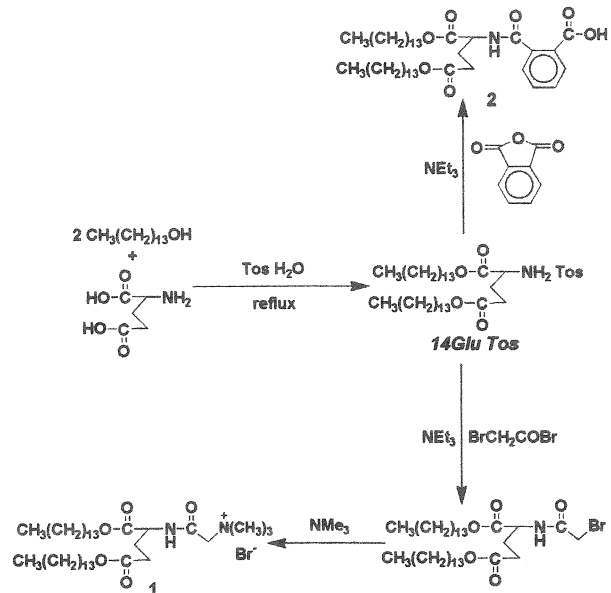


Chart 2. Syntheses of the double-chained amphiphiles.

られる。この説が正しければ、両親媒性イオン対の脂肪酸成分の  $pK_a$  は、脂肪酸単独の場合とは逆に L 膜中では酸性側に片寄ると予想される。本研究ではカルボン酸アニオンを持つ二本鎖両親媒性イオン対を調製し、その不溶性単分子膜の挙動を調べた。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム (C14TAB) は東京化成の市販品をアセトン-水から再結晶して用いた。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は Pierce の Sequenal Grade をそのまま用いた。L 膜の実験には展開溶媒として和光純薬の  $\infty$  Pure grade のクロロホルムを用いた。そのほかの試薬は和光純薬の特級試薬をそのまま用いた。水は自動蒸留装置 (ADVANTEC GS-500) で脱イオン・一次蒸留したものを用いた。

### 2.2 両親媒性化合物の合成

L 膜の素材として使用した両親媒性化合物の化学構造を Chart 1 に図示した。これらの化合物は Chart 2 に示した経路で合成した。

#### 2.2.1 14Glu Tos の合成 (Chart 2 参照)

L-グルタミン酸 (2.8 g, 19.0 mmol)、1-テトラデカノール (8.6 g, 40.1 mmol)、p-トルエンスルホン酸 (Tos)

一水和物 (4.0 g, 21.0 mmol) をトルエン (100 mL) 中で2時間加熱環流し、共沸法によりエステル化に伴う生成水を Dean-Stark トラップを使って除去した。反応終了後溶媒を減圧溜去し残査をアセトンから再結晶して白色固体としてL-グルタミン酸ジテトラデシル・Tos 塩 (14Glu Tos) (10.9 g, 15.3 mmol, 収率 81 %) を得た。元素分析値 : Found: C, 67.28; H, 10.34; N, 2.04. Calcd for  $C_{40}H_{73}NO_7S$ : C, 67.47; H, 10.33; N, 1.97.

2.2.2 **1** の合成 (Chart 2 参照)

14Glu Tos (2.89 g, 4.1 mmol) をトリエチルアミン (1.23 g, 12.2 mmol) と共にジクロロメタン (80 mL) に溶かしたものを臭化プロモアセチル (1.69 g, 8.4 mmol) を溶かしたジクロロメタン (30 mL) に氷冷化ゆっくり滴下した。室温で3日間かき混ぜた後、溶媒を減圧溜去して得た残査をクロロホルムに溶かして、5 % 炭酸水素ナトリウムで2回洗浄した。有機相を無水  $Na_2SO_4$  で乾燥後、溶媒を減圧溜去した。残査をテトラヒドロフラン (THF) 200 mL に溶かし、氷冷下かき混ぜて溶解させた。この溶液に、30 % トリメチルアミン水溶液を NaOH に滴下して発生させたトリメチルアミンガスを吹き込んで四級化した。1 日間室温で反応させた後、生成した沈殿をろ取りアセトンから再結晶して白色結晶として **1** (1.32 g, 1.8 mmol, 収率 44 %) を得た。mp 161-162 °C。元素分析値 : Found: C, 63.22; H, 10.93; N, 3.83. Calcd for  $C_{38}H_{76}N_2O_5Br$ : C, 63.40; H, 10.50; N, 3.89.

#### 2.2.3 **2** の合成 (Chart 2 参照)

14Glu Tos (1.41 g, 2.0 mmol) とトリエチルアミン (0.61 g, 6.0 mmol) を THF 80 mL に加えて、生じた白色沈殿 (トリエチルアミンの Tos 塩と思われる) をろ去した。このろ液に THF 50 mL に溶かした無水フタル酸 (0.89 g, 6.0 mmol) を加えて、室温で19時間かき混ぜた。水 0.1 mL (5.6 mmol) を加えて、さらに4日間反応させた後、溶媒を減圧溜去した。残査を酢酸エチル 100 mL に溶かした有機相を10 % クエン酸、水で3回、5 %  $NaHCO_3$ 、水で洗浄後、無水  $Na_2SO_4$  で乾燥した。溶媒を減圧溜去後、4 °C で固化した残査に石油エーテルを加え不溶性の白色粉末をろ取りして **2** (0.39 g, 0.57 mmol, 収率 29 %) を得た。mp 72.9-73.9 °C。元素分析値 : Found: C, 71.77; H, 10.32; N, 1.97. Calcd for  $C_{41}H_{69}NO_7$ : C, 71.58; H, 10.11; N, 2.04.

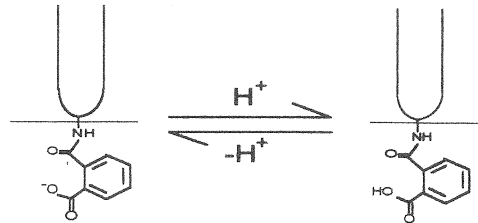
#### 2.2.4 **3** の合成

二分子膜の調製にはプローブ型の超音波照射装置 (大岳製作所、超音波細胞破砕器) を用いた。**1** 0.1437 g (0.2 mmol) を水 10 mL 中に超音波分散させて、半透明の **1** の 20 mM 二分子膜分散液を調製した。同様に **2** 0.1375 g (0.2 mmol) を 0.1 M トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン水溶液 10 mL に分散させて、**2** の 20 mM 分散液を調製した。この二つの等モル分散液を混合して生じた白色沈殿をろ取り、50 °C で乾燥させて無色キャラメル状の **3** を得た。mp 48-50 °C。

#### 2.2.5 **4** の合成

200 mM SDS と 200 mM C14TAB を等量混合して生じた

#### (a) 2 monolayer



#### (b) 3 monolayer

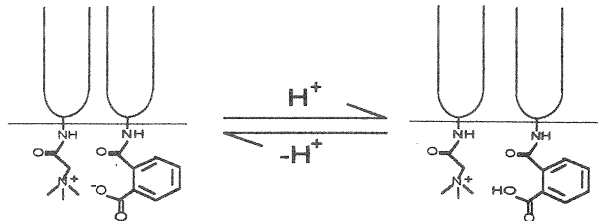


Chart 3. Changes of ionic states of carboxyl groups of Langmuir monolayers depending on pH of the subphase.

白色沈殿をろ取り、ジエチルエーテル : メタノール (4:1) 混合溶媒から再結晶して、繊維状白色結晶として **4** を得た。元素分析値 : Found: C, 66.24; H, 11.91; N, 2.64. Calcd for  $C_{28}H_{63}NO_4S$ : C, 66.74; H, 12.17; N, 2.68.

#### 2.3 $\pi$ -A 測定

L 膜の作成・測定には LB 膜作成装置 (ユーエスアイシステム、FSD-110、トラフサイズ 60x50 mm) を用いた。下層水として純水、pH 2.0 緩衝溶液 (50 mM KCl+HCl)、pH 12.0 緩衝溶液 (50 mM KCl+NaOH) を用いた。 $\pi$ -A 測定は 20 °C、分子圧縮速度 0.2-0.8  $nm^2/min$  の条件で行った。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 $\pi$ -A 曲線

カルボン酸は弱酸であるので、**2** と **3** の L 膜は下層水の pH によって解離状態が変化する。(Chart 3 参照)

Figure 1 に 20 °C における  $\pi$ -A 等温線を示す。**2** と **3** には脂肪酸の液体膨張膜-液体凝縮膜転移 (Le-Lc 転移) に似た相転移 (図中矢印) が純水・酸性条件で観察された。pH 12 では **3** の相転移は見られたが、**2** の相転移は観察されなかった。**1** と **2** の理想混合 (もしくは完全相分離) を仮定した計算値 (任意の  $\pi$  における **1** と **2** の A の和) に比べて、**3** の L 膜は全ての条件で収縮していた。

**2** の相転移はカルボキシル基が解離するアルカリ性条件では観察されないことから、**2** ノニオンに特有の現象であると言える。つまり、L 膜中の **2** の pKa は十分高く酸性条件はもちろん、純水上でも解離していない。**3** の  $\pi$ -A 曲線と計算値とのズレが中性-アルカリ性条件で大きいのは、水面上でもイオン対が保持されていて分子間に静電引力が働いていることを示している。純水上という同じ条件で解離していない **2** 単独に比べて、**3** の pKa が高いのは以上の結果より明らかである。

酸性条件では **3** の  $\pi$ -A 曲線の実測値と計算値とのズレが小さいことから、**2** アニオンがプロトン付加され、**1**

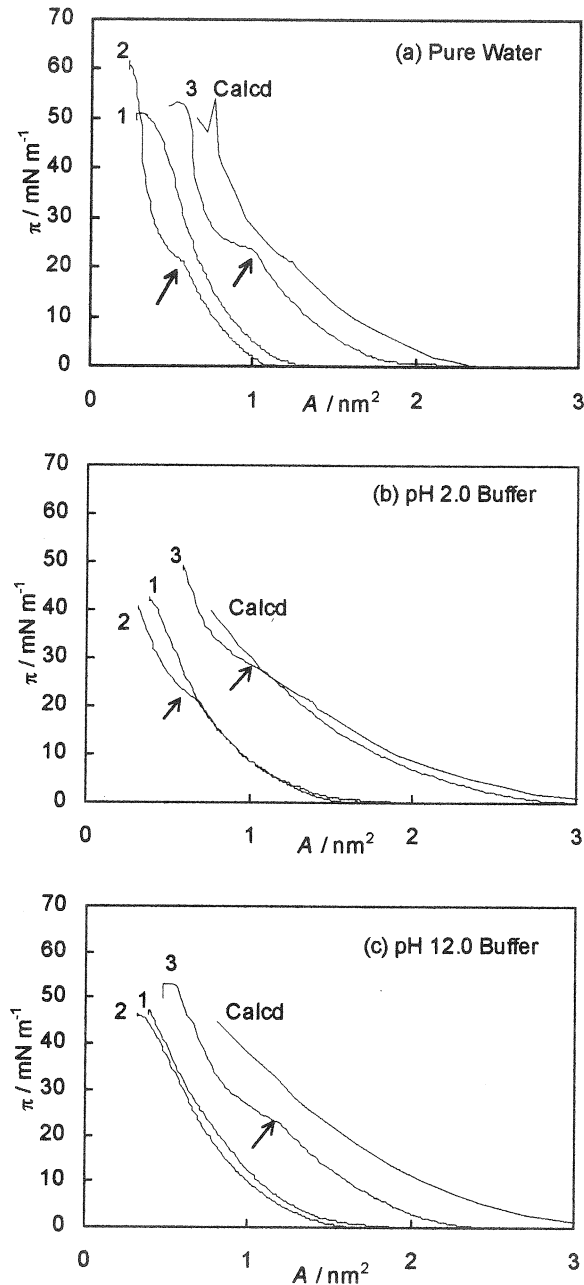


Figure 1.  $\pi$ - $A$  curves of the monolayers of 1, 2, and 3 on (a) pure water, (b) pH 2.0 buffer solution, and (c) pH 12.0 buffer solution at 20 °C.

と 2 ノニオンの混合単分子膜が形成されたと考えられる。酸性条件での 3 の相転移圧 (27.5 mN/m) が 2 単独 (22 mN/m) に比して著しく高いのは、1 の混合による 2 の相転移圧上昇効果と考えられる。

### 3.2 膨張率 $\Delta A_{ex}$

3 の単分子膜の計算値に対する収縮の度合いを定量的に議論するために、膨張率  $\Delta A_{ex}$  を以下に定義した。

$$\Delta A_{ex} = \frac{A_3 - (A_1 + A_2)}{A_1 + A_2}$$

ここで  $A_i$  は任意の  $\pi$  における化学種  $i$  の  $A$  を示す。

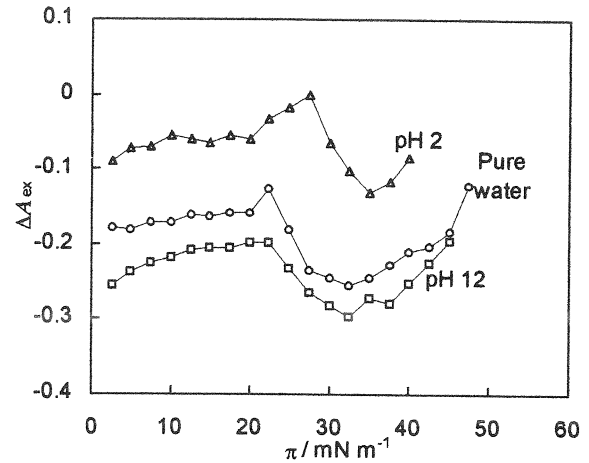


Figure 2. The  $\Delta A_{ex}$  values of 3 monolayer as a function of  $\pi$ .

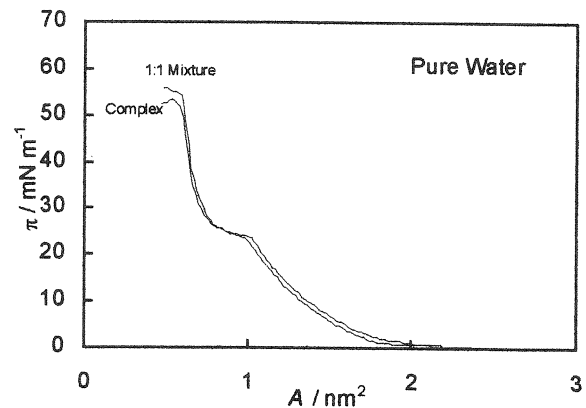


Figure 3.  $\pi$ - $A$  curves of the monolayers of 1:2=1:1 mixture and complex 3 at 20 °C.

Figure 2 に膨張率 ( $\Delta A_{ex}$ ) の pH 依存性を示す。  $\Delta A_{ex}$  が負の値を示すのは 3 の L 膜の  $A$  が理論値に比べて小さいことを示している。 3 単分子膜は全ての条件で理論値より収縮しているため、  $\Delta A_{ex}$  は全ての条件で負の値を示した。 pH 2 の条件では  $\Delta A_{ex}$  はゼロに近い値をとるのに比較して、純水、pH 12 の条件では大きく負にずれている。この結果からも、 3 単分子膜は純水、pH 12 の条件では 1 アニオンの多くがプロトン付加しないで 2 カチオンとイオン対を形成しているが、pH 2 の条件では 1 アニオンが高い割合でプロトン付加して 1 ノニオンと 2 カチオンの混合膜を形成していると考えられる。

### 3.3 1:2 = 1:1 混合 L 膜

比較のために 1 と 2 の等モル混合物の  $\pi$ - $A$  曲線を測定した。 Figure 3 に純水上 L 膜の  $\pi$ - $A$  曲線のみを示す。既報<sup>(2)</sup> と異なり酸性からアルカリ性まで全ての条件で 3 と一致した。この結果より今回考察したイオン対単分子膜の解離状態は過渡的なものでなく、熱力学的な平衡状態であると言える。

### 3.4 一本鎖—一本鎖両親媒性イオン対

Figure 4 は最も単純な両親媒性イオン対の一つである 4 の  $\pi$ - $A$  曲線を示す。 4 も 3 と同様に液膜状の挙動を示し、相転移が観察された。この相転移は両親媒性イオン

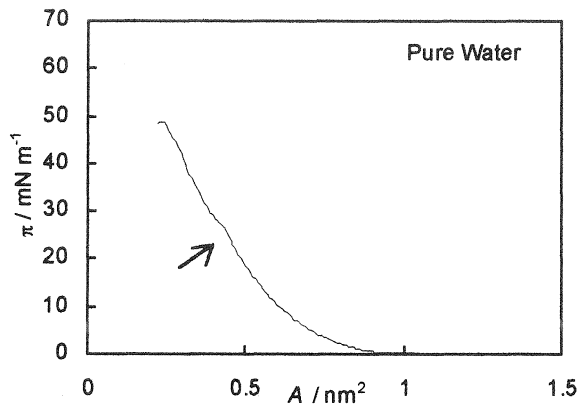


Figure 4.  $\pi$ - $A$  curve of the monolayer of single-chained amphiphilic ion pair **4** at 20 °C.

対に特有の現象である可能性がある。

比較のために単独カチオン (C14TAB) の $\pi$ - $A$ 測定も試みたが、C14TABは水溶性であるためL膜が出来る前に水バルク相に溶けてしまい、圧縮しても表面圧 ( $\pi$ ) は全く上がらなかった。単独アニオン (SDS) は適当な展開溶媒が見つからず (SDSはクロロホルムに溶解しなかった)  $\pi$ - $A$ 測定は出来なかったが、おそらく単独カチオン (C14TAB) の場合と同様の結果 (成分が水バルク相に溶けてしまい、L膜を形成できない) になると思われる。この結果は、高い機能を持っているが水溶性のためL膜を形成できないイオン性両親媒性化合物 (例: 水溶性色素) でも、イオン対にすることでL膜やLB膜を調製可能であることを示唆している。

#### 4. 結論

これまでにない試みとして、二本鎖カチオン-二本鎖アニオンの組み合わせの両親媒性イオン対を合成し、その展開単分子膜の性質を $\pi$ - $A$ 曲線より観察した。実験前には「イオン対」というとNaClのような固くて脆いL膜を想像していたが、意外に柔軟な液体状のL膜 (相転移まで示す) が得られた。このL膜から、欠陥の少ない単一相で高機能性のLB膜が得られるかどうかは今後の研究展開次第である。

アニオン成分として弱酸であるカルボン酸を使った結果、カチオン共存下ではカルボン酸のpKaが低くなること (同じ純水上という条件下で、**2**は解離しないにもかかわらず**3**のカルボン酸成分はアニオンのままという実験結果から明らか)、カチオン:アニオンの1:1混合物を展開してもイオン対と全く同じ単分子膜を与えることを見いだした。

#### 謝辞

公私にわたって多くの助言と励ましの言葉をいただいた佐賀大学理工学部の白濱啓四郎教授と滝澤登助教授、単分子膜の実験に関して多くの助言と協力をいただいた佐賀大学理工学部の蔵森幸助手、及び合成サンプルの元素分析をしていただいた大分大学工学部の中村晃子技官に深く感謝します。

#### 参考文献

- (1) Y. Oishi, Y. Takashima, K. Suehiro, and T. Kajiyama, *Langmuir*, **13**, 2527 (1997),
- (2) H. Fukuda, K. Kawata, and H. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1635 (1990)