



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 77680
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
Bokhusgatan 11, SF-00100 Helsinki

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 J 5/12, H 01 L 29/28,
B 05 D 1/36

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	871319
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.03.87
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	25.03.87
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.09.88
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.12.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

(71) K & V Licencing Oy, PL 34, 02661 Espoo, Suomi-Finland(FI)

(72) Jorma Virtanen, Espoo, Paavo Kinnunen, Espoo, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

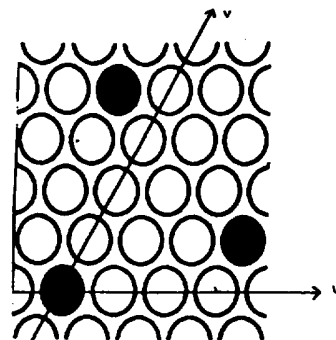
(54) Menetelmä monomolekulaarisen, symmetrisen molekyylijakaumarakenteen omaavan kalvon valmistamiseksi - Förfarande för framställning av ett membran med monomolekulär, symmetrisk molekylfördelningsstruktur

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää monomolekulaarisen, symmetrisen molekyyliarakenteen omaavan kalvon valmistamiseksi. Menetelmässä käytetään kalvon valmistamiseksi seosta, jossa on toisaalta (I) nestekiteistä yhdistettä, jossa on hydrofiilinen osa ja lipofiilinen osa, jossa lipofiilinen osa käsittää kaksi tai kolme oleellisesti alifaattista, pitkäketjuista hiilivetyryhmää, ja toisaalta (II) nestekiteistä yhdistettä, joka on samaa tyyppiä kuin edellä mainittu, mutta jossa yksi hiilivetyketjuista kovalenttisesti sitoutuneena sisältää hiilivetyketjusta steerisesti poikkeavan ryhmän. Yhdisteen (II) mooliosuus x kalvon valmistukseen käytettävässä yhdisteen (I) ja (II) seoksessa on

$$x = \frac{2}{p - f + 2}$$

jossa f tarkoittaa yhdisteessä (II) olevien sivuketjujen lukumäärää ja $p = a_0^2 + a_0 b_0 + b_0^2$, jossa a_0 ja b_0 ovat joko nolla tai positiivisia kokonaislukuja, jolloin $a_0 + b_0 \neq$ nolla, ja ilmaisevat steerisesti poikkeavan sivuketjun koordinaatit 60° :sessa koordinaatistossa, jonka pääsuunnat ovat kalvon tasossa ja jonka origo sijaitsee steerisesti poikkeavan sivuketjun kohdalla. Saatuja kalvoja voidaan, kovalenttisesti sitoutuneen steerisesti poikkeavan ryhmän luonteesta riippuen, käyttää eri elektroniikan sovellutuksissa, esim. tietokonemuisteina.



(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en monomolekulär film med symmetrisk molekylstruktur. I förfarandet används för framställning av filmen en blandning innehållande dels (I) en vätskekristallin förening med en hydrofil del och en lipofil del, i vilken den lipofila delen omfattar två eller tre väsentligen alifatiska, långkedjiga kolvätegrupper, och dels (II) en vätskekristallin förening som är av samma typ som den ovan nämnda, men i vilken en av kedjorna innehåller kovalent bunden en grupp som avviker steriskt från kolvätekedjan. Molandelen x av föreningen (II) i blandningen av förening (I) och (II) för framställning av filmen är

$$x = \frac{2}{p - f + 2}$$

i vilken f betecknar antalet sidokedjor i föreningen (II) och $p = a_0^2 + a_0 b_0 + b_0^2$, i vilken a_0 och b_0 är antingen noll eller positiva hela tal, varvid $a_0 + b_0 \neq 0$, och betecknar koordinaterna för den steriskt avvikande kedjan i ett 60° koordinatsystem, vilkas huvudriktningar är i filmsn plan och vars origo befinner sig vid en steriskt avvikande sidokedja. De erhållna filmerna kan, beroende på den kovalent bundna steriskt avvikande gruppen, användas för olika elektroniska ändamål, t.ex. som datorminnen.

Menetelmä monomolekulaarisen, symmetrisen molekyylijakaumarakenteen omaavan kalvon valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää monomolekulaarisen, symmetrisen molekyyliarakenteen omaavan, ns. Langmuir-Blodgett-kalvon valmistamiseksi.

Keksinnön mukaan voidaan, molekyylin määrätyissä olosuhteissa esiintyvää järjestäytymistäipumusta hyväksikäyttämällä, valmistaa kalvoja, joissa on kalvossa pysyvästi symmetrisesti järjestetyt, esimerkiksi sähköiset tai optiset ominaisuudet omaavat ryhmät. Valmistettuja kalvoja voidaan näiden spesifisten ryhmien luonteesta riippuen käyttää esimerkiksi sellaisissa elektronisissa, sähköisissä, sähkökemiallisissa tai fotokemiallisissa sovellutuksissa, joissa symmetrisesti järjestettyjä aktiivisia ryhmiä ja niissä esim. ulkoisella ärsykkeellä, kuten valolla aiheutettuja muutoksia ryhmien energiatilassa, kuten optisia tai sähköisiä muutoksia voidaan hyödyntää. Esimerkkeinä mainittakoon valokennot, anturit, indikaattorit, mikropiirit ja tietokonemuistit. Rakenteita voidaan hyödyntää myös mikroelektroniiikan litografisissa menetelmissä haluttaessa tiettyjä ominaisuuksia esimerkiksi käytettäviltä sensitoivilta yhdisteiltä.

Lyotrooppisia nestekiteitä ovat esim. fosfoglyserolijohdannaiset, kuten fosfoglyserolin pitkäketjuiset diesterit, -amidit ja -eetterit. Näillä on siis kiteiden optiset ja sähköiset ominaisuudet, mutta nesteiden mekaaniset ominaisuudet. Amfifiilisyytensä takia ne järjestäytyvät kahden faasin (esim. kaasu/vesi) rajapinnassa monomolekulaariseksi kerrokseksi siten, että rasvaketjut suuntautuvat samansuuntaisesti hydrofiilisestä ryhmästä, siis fosforihapporyhmästä poispäin, rasvaketjujen pääsuunnan ollessa kohtisuoraan kalvon tasoa vastaan. Vastaavanlaisia nestekideominaisuuksia on yleisesti kaksi tai useampia pitkäketjuisia oleellisesti alifaattisia hiilivetyketjuja sisältävillä yhdisteillä.

Keksinnön mukaisesti on nyt kehitetty menetelmä kaksi tai kolme oleellisesti alifaattista pitkäketjuista hiilivetyryhmää sisältävästä nestekiteisestä yhdisteestä koostuvan ns. Langmuir-Blodgett-kalvon valmistamiseksi, jossa rasvaketjujen symmetrisyysaste on suuri, ei vain kalvon tasoa vastaan kohtisuorassa olevassa suunnassa, vaan myös kalvon tasossa. Sisällyttämällä osaan näistä hiilivetyketjuista steerisesti poikkeavan, esim. varauksensiirto- ja/tai polaroituvan ryhmän, ja käyttämällä tällaisen ryhmän sisältävää yhdistettä määrättyinä mooliosuuksina kalvon valmistamiseksi käytetyssä lähtöseoksessa, aikaansaadaan tämän ryhmän sisältävien sivuketjujen symmetrisen, nimittäin heksagonaalisen (trigonaalisen) järjestäytymisen tai jakauman kalvossa, jolloin muodostuu nk. superhila. Tätä symmetrisyyttä voidaan hyödyntää esim. kohdistamalla joko koko kalvoon tai vain osaan siitä ulkoinen ärsyke, kuten valo tai jännite, mikä aikaansaa tämän ryhmän tarkasti paikallistetun virittymisen, joka ryhmästä riippuen ilmenee esimerkiksi värinmuutoksena, varauksena, tai säteilynä, esim. fluoresenssisäteilynä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista että kalvon valmistamiseksi käytetään ainakin kahden yhdisteen seosta, jossa seoksessa on

a) nestekiteistä yhdistettä (I), jossa on hydrofiilinen osa ja lipofiilinen osa, jossa lipofiilinen osa käsittää kaksi tai kolme oleellisesti alifaattista, pitkäketjuista hiilivetyketjua, ja

b) nestekiteistä yhdistettä (II), joka on samaa tyyppiä kuin kohdassa a) mainittu, mutta jossa yksi hiilivetyketjuista kovalenttisesti sitoutuneena sisältää hiilivetyketjusta steerisesti poikkeavan ryhmän,

jolloin yhdisteen (II) mooliosuus x kalvon valmistukseen käytettävässä yhdisteen (I) ja (II) seoksessa on

$$x = \frac{2}{p - f + 2}$$

jossa f tarkoittaa yhdisteessä (II) olevien sivuketjujen lukumäärää ja $p = a_0^2 + a_0b_0 + b_0^2$, jossa a_0 ja b_0 ovat joko nolla tai positiivisia kokonaislukuja, jolloin $a_0 + b_0 \neq$ nolla, ja ilmaisevat steerisesti poikkeavan sivuketjun koordinaatit 60° :sessa koordinaatistossa, jonka pääsuunnat ovat kalvon tasossa ja jonka origo sijaitsee steerisesti poikkeavan sivuketjun kohdalla.

Hydrofiilisen osan tai ryhmän luonne yhdisteessä (I) tai (II) ei ole kriittinen vaan se voi olla mielivaltainen, kalvon muodostukseen sopiva hydrofiilinen ryhmä, kuten hydroksiryhmä, hydroksialempialkyyliiryhmä, amino- tai alempialkyyllillä mono- tai disubstituoitu aminoryhmä, karboksiryhmä, karbamyyliiryhmä, alempialkyyllillä esteröity karboksiryhmä, fosforyyliiryhmä, sulforyhmä jne.

Oleellisesti alifaattinen pitkäketjuinen hiilivetyryhmä tarkoittaa tässä yhteydessä ketjua jossa on noin 8-30, edullisesti noin 12 - 20 hiiliatomeja, ja että ryhmä voi sisältää myös ei-alifaattisia ryhmiä ja heteroatomeja (O, S ja N) mutta että se luonteeltaan pysyy oleellisesti alifaattisena. Alifaattinen hiilivetyryhmä voi myös sisältää muiden sivuketjujen kanssa polymerointiin kykeneviä ryhmiä, esim. kaksois- tai kolmoissidoksia, tai voivat pääteasemassaan sisältää esim. fotoaktivoituvia ryhmiä, esim. bentseeniryhmään sitoutuneita diatsoryhmiä, jotka voivat polymeroitua kalvon alustana käytettävän substraatin pinnan kanssa.

Steerisesti poikkeavan ryhmän valinta riippuu luonnollisesta valmiin kalvon käyttötarkoituksesta. Steerisesti poikkeavalla ryhmällä ymmärretään ryhmää, joka kolmiulotteiselta rakenteeltaan on tilaa vievämpi kuin se osa rasvaketjua, jonka steerinen ryhmä korvaa. Niinpä steerisesti poikkeava ryhmä voi olla syklinen, joko mono- tai polysyklinen, mieluummin

aromaattinen, sillastettu tai rengasfuusioitunut ryhmä. Tyypillisiä edustajia ovat 1-6 renkaiset aromaattiset ryhmät, kuten fenyyli, naftyyli, antryyli, fenantryyli, tai monimutkaisemmat aromaattiset systeemit, kuten pyreeni, peryleeni tai trifenyleeni. Nämä ryhmät ovat tyypillisiä varauksensiirtoon osallistuvia ryhmiä. Ryhmän sähköisten ominaisuuksien parantamiseksi ne voivat sisältää sopivia substituenteja, kuten alkyyli- (edullisesti 1-3 C-atomia), alkoksi- (edullisesti 1-3 C-atomia), syano-, hydroksi-, okso-, amino-, substituoitu amino-, esim. alempialkyyliamino-, tioetteriryhmiä etc.

Steerisesti poikkeavina fotokromisina ryhminä voidaan mainita esim. merosyaniini-, salisyylialdokoksiimiryhmät, atso-bentseeni, kanelihappo, jotka sopivat esimerkiksi valolla ulkoisena ärsykkeenä käytettäviin sovellutuksiin.

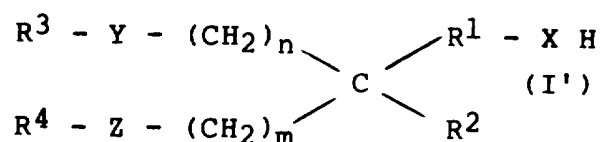
Steerisesti poikkeavina heterosyklisinä ryhminä mainittakoon polysykliset aromaattiset jotka sopivat esimerkiksi sovellutuksiin joissa tarvitaan herkistimiä, jotka absorboituaan valokvantin siirtävät sen edelleen akseptorille.

Muina ryhminä mainittakoon karbatsoli, kinoni, hydrokinoni, antrakini, TCNQ, tetratiofulvaleenit ja analogit.

Steerisesti poikkeavan ryhmän voi myös muodostaa polymerointiin kykenevä ryhmä, joka polymeroituu joko tukipinnan kanssa, esim. bentseeniryhmään sitoutunut diatsoryhmä, tai sitten vierekkäisten sivuketjujen kanssa, kuten kaksois- ja kolmoissidokset.

Kovalenttisesti sivuketjuun sitoutunut steerisesti poikkeava ryhmä voi olla ketjun mielivaltaisessa kohdassa, mutta on mieluummin ketjun pääteasemassa valmistusteknillisistä syistä.

Eräänä sopivana yhdisteryhmänä keksinnön tarkoituksia varten on kuvattu rinnakkaishakemuksessamme no 87 1320. Tässä on kuvattu yhdisteitä, joiden yleinen kaava on



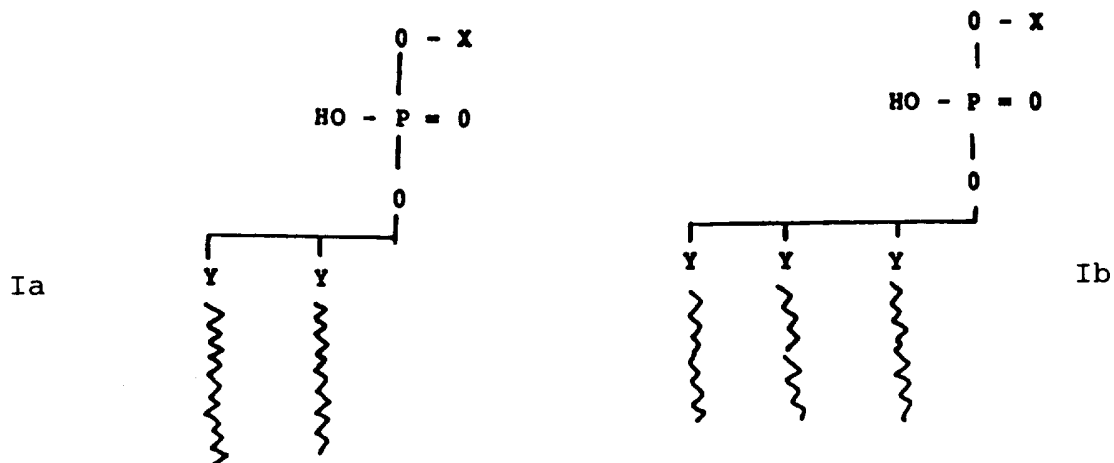
jossa

R^3 ja R^4 toisistaan riippumatta ovat noin 8 - 30 C-atomia sisältävä, oleellisesti alifaattinen hiilivetyryhmä, Y ja Z ovat ryhmä -O-, -C(=O)-O-, joka happiatomin välityksellä on sitoutunut ryhmään -CH₂-, tai ne ovat -CH₂-, m ja n on nolla tai yksi, R^1 -XH on polaarinen ryhmä ja siinä XH tarkoittaa hydroksia (OH), karboksyyliä (COOH), aminoa (NH₂), alempialkyyli-substituoitua aminoa ja R^1 tarkoittaa suoraa sidosta, karbonyyliryhmää -C(=O)-, alempialkyleeniä, erityisesti metyleeniä, tai alempialkyleenikarboksyyli-alempialkyleeniä, R^2 on vety, alempialkyyli tai alempialkoksi-karbonyyli, tai voi näiden lisäksi olla sama kuin R^1 -X-H, tai sama kuin $R^3 - Y - (CH_2)_n$.

Mainitussa patenttihakemuksessamme on myös kuvattu yksityiskohtaisemmin näiden yhdisteiden valmistus sinänsä tunnettuja menetelmiä hyväksikäyttäen.

Keksinnön mukaisesti käytettävä yhdiste (II) vastaa yllä mainittua kaavaa sillä poikkeuksella että yksi pitkäketjuisista hiilivetyryhmistä lisäksi sisältää steerisesti poikkeavan ryhmän.

Keksinnön mukaisen kalvon valmistukseen sopivat myös fosfoglyseroli- vastaavasti -treitolijohdannaiset jotka vastaavat kaavoja (Ia) ja (Ib)



jossa kaavoissa Y tarkoittaa ryhmää $-O-$, $-C(=O)-O-$ tai $-NH-$, siksak-viivat (\sim) tarkoittavat oleellisesti alifaattista pitkäketjuista hiilivetyketjua, ja X on vety, tai alkoholin, edullisesti alempialkanolin, amino-alempialkanolin, seriinin, koliinin tai 1- tai 3-glyserolin tähde, joka muodostaa esterin fosforihapporyhmän kanssa.

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan käytetään seoksesa yhdisteen (I) kanssa saman perusrakenteen omaavaa yhdistettä (II) jolloin yksi tämän sivuketjuista kuitenkin sisältää steerisesti poikkeavan ryhmän.

Keksinnön mukaisen kalvon valmistukseen käytettävät yhdisteet voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla.

Hydrofiilisen ryhmän liittämiseen kaavan I' mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi voidaan käyttää helposti saatavia polyfunktionaalisia lähtöaineita, jotka joko ovat liukoisia orgaanisiin liuottimiin tai saatetaan liukoisiksi sopivan suojarahmian avulla synteessin ajaksi. Esimerkiksi välituotteina saaduista dioleista voidaan valmistaa ensin monoesteri tai -eetteri tunnetuilla menetelmillä. Vastaavalla tavalla voidaan liittää toinen hiilivetyketju esteritai eetterisidoksella. Välituotteena saatuun malonihapon diesteriin voidaan liittää vaiheittain kaksi samanlaista tai erilaista, mahdollisesti substituotua hiilivetyryhmää.

Suojaryhmien poiston jälkeen voidaan hydrofiilisen pään fuunktionaalaisia ryhmiä muuttaa toisenlaisiksi. Esimerkiksi karboksyylihaporyhmä voidaan dekarboksyloimalla poistaa, muuttaa amidiksi tai pelkistää boraanilla alkoholiksi.

Glyseroli- ja treitolijohdannaiset voidaan valmistaa esimerkiksi liittämällä glyseroliin tai D-mannitoliin, tai vastaavasti treitoliin, lopullisessa yhdisteessä läsnäolevat asyyli-, amidi- ja/tai alkyylisivuketjut, jotka mahdollisesti sisältävät steerisesti poikkeavan ryhmän (vrt. M. Kates, *Methods in Membrane Biology*, Vol. 8, 1977, Plenum Publ. Corp. s. 219-290). Sen jälkeen substituoitu D-mannitoli lohkaistaan ja pelkistetään vastaavaksi glyseroliksi. Substituoitu glyseroli voidaan sen jälkeen esteröidä vapaassa asemassaan halutun fosforyyliryhmän tai sen johdannaisen liittämiseksi.

Eräs käyttökelpoinen menetelmä 1,2-diasyyli-sn-glyserolien valmistamiseksi on esitetty FI-patentissa 60 700. Tällaiseen yhdisteeseen voidaan fosforyyliglyseroliryhmä liittää saatamalla 1,2-diasyyli-glyseroli reagoimaan fosforioksikloridin kanssa trietyyliamiinin läsnäollessa. Sen jälkeen saatu yhdiste saatetaan reagoimaan 1-trityyli-sn-glyserolin kanssa trietyyliamiinin läsnäollessa ja fosforyyliglyserolin hydroksiryhmät vapautetaan. Julkaisussa Eibl. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (1978) s. 40-74 esitetään menetelmiä fosforyylietanoliamiinin ja -koliinin valmistamiseksi.

Treitolijohdannaiset voidaan valmistaa glyserolin kanssa analogisin menetelmin.

Kansainvälisessä patenttihakemuksessamme WO 87/00343 on kuvattu esimerkein vaiheet jolla esimerkiksi varauksensiirtoryhmä voidaan liittää glyserolirunkoon tai treitolirunkoon liitettävään sivuketjun.

Keksinnön mukainen kalvo voidaan valmistaa käyttämällä Langmuir-Blodgett-kalvonvalmistustekniikkaa. Tämä tekniikka perustuu siihen että kalvon muodostavan pinta-aktiivisen yhdisteen annetaan orientoitua monomolekulaarisena kerroksena kahden eri faasin, esimerkiksi nesteen, kuten veden, glyserolin jne, ja kaasun, kuten ilman, argonin jne välipinnassa, jolloin molekyylinen hydrofiilinen osa orientoituu nestettä kohti ja hydrofobinen osa, eli lipofiilinen osa, nesteestä poispäin olevaan suuntaan.

Irwin Langmuirin alkuperäisjulkaisussa (Langmuir, I, (1917) J. Am. Chem. Soc. 39, 1848) on selvitetty ne periaatteet, joiden mukaan yhdisteiden järjestäytyminen monomolekulaarisiksi pintakalvoiksi tapahtuu. Erilaisia menetelmiä monomolekulaaristen pintakalvojen valmistamiseksi ja tutkimiseksi on käsitelty laajasti George Gainesin monografiassa (Gaines, G.L., Jr (1966) Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience Publishers, John Wiley and Sons Inc., New York 1966).

Keksinnön mukaisen kalvon valmistamiseksi yhdisteen (I) ja yhdisteen (II) seos, jossa yhdisteen (II) mooliosuus täyttää edellä määritellyn ehdon, liuotetaan sopivaan orgaaniseen liuottimeen tai liuotinseokseen, esim. kloroformiin tai sykloheksaaniin, ja levitetään tämä altaassa olevan nesteen pinnalle. Nestepinnan kanssa kosketuksissa, altaan päällä olevalla puomilla rajoitetaan käytettävissä olevaa neste-kaasu-rajapinnan pinta-alaa, jolloin monomolekulaaristen pintakalvon kokonaispinta-ala joko pienenee tai suurenee. Näin puomilla voidaan säädellä kalvon pintajännitystä, joka on kääntäen verrannollinen kalvon pintapaineeseen ja joka määritetään mittaamalla kalvossa olevaan anturiin kohdistuva voima herkällä vaa'alla. Pintapaineen avulla voidaan sivuketjujen keskinäistä etäisyyttä säätää portaattomasti.

Monomolekulaarisena kerroksena esim. veden pinnalle levitystä kalvosta liuotin haihtuu nopeasti. Kun rajapinnan lä-

pi, mieluummin vakionopeudella, viedään alustana toimiva tukikappale, kalvo siirtyy monomolekulaarisena kerroksena alustalle, lipofiilinen osa alustaa päin kun kappale viedään rajapinnan kautta suunnassa ilmasta veteen, ja hydrofiilinen osa alustaan päin, mikäli alusta viedään kalvon läpi vastakkaisessa suunnassa.

Viemällä kappale useita kertoja rajapinnan läpi voidaan alusta päällystää käytännöllisesti katsoen mielivaltaisella lukumäärällä kalvokerroksia.

Tukipintana voidaan käyttää tähän tarkoitukseen sopivaa substraattia, kuten piitä, lasia, kvartsilasia, metallia tai sopivaa muovia. Mikäli tukipinta samalla toimii elektrodina on käytettävä johtavaa materiaalia, metallia, tai johtavalla päällysteellä päällystettyä inerttiä materiaalia. Tukipinta voi myös olla esikäsitelty kuten on selitetty kansainvälisessä patenttihakemuksessamme WO 86/04063.

On huomattava että rasvahapot, -alkoholit, -amiinit ja niiden johdannaiset sellaisinaan saattavat olla huonosti liukenevia Langmuir-kalvojen valmistamiseksi nestekaasurajapinnoissa käytetyissä liuottimissa. Sisällyttämällä tällaisia liukenemattomia rasvayhdisteitä rakenteisiin, kuten fosfolipideihin, tai esim. kolmena sivuketjuna treitolihdisteeseen, näin muodostuneet yhdisteet ovat liuotettavissa esimerkiksi kloroformiin ja voidaan tässä muodossa helposti levittää monomolekulaarisina kerroksina säädetyssä pintapaineessa vesipinnalle, mikä on edellytyksenä Langmuir-Blodgett-kalvojen valmistamiseksi kiinteille alustoille. Valmistetut kalvot voidaan myös polymeroida joko nesteen pinnalla tai sitten tukipinnalle siirrettynä, muodostamalla sivuketjujen välisiä poikkisidoksia, esimerkiksi käyttämällä valoa tai lämpöä. Polymeroinnin avulla voidaan kalvon symmetriajärjestys ja ketjujen väliset etäisyydet stabilisoida "jäädymällä". Vaihtoehtoisesti voidaan ne sopivalla ta-

valla liittää alustan pintaan, joko kokonaisena kalvona tai vain määrättyt osat siitä toivotusta käytöstä riippuen. Eipolymeroidut osat voidaan haluttaessa poistaa, esimerkiksi liuottamalla.

Seuraavassa tarkastellaan geometriselta kannalta ja esitetään laskelmat sellaiselle membraanirakenteelle tai -hilalle jossa sekä molekyylit että myös steerisesti poikkeavat ryhmät sisältävät hiilivetysivuketjut ovat järjestäytyneet heksagonaalisesesti. Tarkastelussa kutsutaan steerisesti poikkeavan ryhmän sisältävät molekyylit vierasmolekyyleiksi ja normaalit molekyylit isäntämolekyyleiksi.

Vieras- ja isäntämolekyylejä sisältävä seos muodostaa siis määrättyinä mooliosuuksina monomolekulaarisen kalvohilan, superhilan, jossa vierasmolekyylit ovat symmetrisesti jakautuneet ja omaavat symmetrisen järjestyksen, joka on identtinen isäntämolekyyliden symmetrisen järjestyksen kanssa.

Seuraavassa viitataan piirustukseen, jossa kuviot 1 ja 2 esittävät kaavamaisesti eri mooliosuuksilla saatuja kaksikulotteisia heksagonaalisia kalvohiloja, ylhäältäpäin katsottuna.

Kuvioissa 1 ja 2 jokainen valkoinen ympyrä esittää yhtä "normaalia" sivuketjua, siis isäntäelementtiä, ja musta ympyrä esittää steerisesti poikkeavan ryhmän sisältävää sivuketjua, siis vieraselementtiä. Mielivaltainen asema tässä hilassa voidaan määrittää kahden koordinaatin (u,v) avulla koordinaatistossa, jonka pääakselit u ja v ovat kalvon tasossa ja jotka muodostavat 60° :sen kulman keskenään. Kuvion 1 tapauksessa kolmen vieraselementin koordinaatit ovat siis $(0,0)$, $(3,1)$ ja $(-1,4)$.

Tarkastelussa oletetaan, että koordinaatiston origo sijaitsee yhden vieraselementin kohdalla. Tätä lähimpänä olevan

vieraselementin koordinaatit merkitään a_0 ja b_0 . Mielivaltaisen vieraselementin koordinaatit u_g, v_g hilassa saadaan matriisikertolaskulla yhdistämällä peräkkäin kaksi symmetriatoimenpidettä.

$$(2) \quad u_g = ka_0 - lb_0$$

$$(3) \quad v_g = la_0 + (k + 1)b_0$$

Nämä yhtälöt antavat koordinaatit mielivaltaiselle vieraselementille. Tarkastellaan v -akselia. Tällä akselilla $u_g = 0$, ja saadaan kokonaislukuyhtälö

$$(4) \quad 0 = ka_0 - lb_0$$

Parametrit k ja l voidaan ratkaista (Stewart B. M., Theory of Numbers, Collier-Macmillan, London 1968 (s. 96)).

$$(5) \quad k = b_0i/d$$

$$(6) \quad l = a_0i/d \text{ jossa } i \text{ on mielivaltainen kokonaisluku ja } d \text{ on yhteinen nimittäjä } a_0\text{:lle ja } b_0\text{:lle}$$

v -akselilla ovat vieraselementtien koordinaatit

$$(7) \quad u_g = 0$$

$$(8) \quad v_g = (a_0^2 + a_0b_0 + b_0^2)i/d = (P_t/d)i$$

jossa $P_t = a_0^2 + a_0b_0 + b_0^2$

Kaikki elementit vieraselementit v -akselilla ovat vakioetäisyydellä toisistaan, joka vakioetäisyys on P_t/d .

Tarkastellaan v -akselin kanssa yhdensuuntaiset rivit. Jos $0 < u_g < d$ ei ole olemassa ratkaisuja eikä tällainen rivi sisällä mitään vieraselementtejä. Kun $u_g = d$ yhtälöllä (2) on ratkaisu. Translaatiosymmetrian perusteella on otaksuttavissa että vieraselementtien jakautuminen tässä rivissä ($u_g = d$) on identtinen v -akselin kanssa. Hilan jaksollisuus on d

riviä. Muodollisesti voidaan hilan katsoa olevan muodostettu suunnikkaista, joissa on d riviä, joiden pituus on P_t/d ja jotka sisältävät siten P_t elementtiä, joista yksi on vieraselementti. On olemassa kahdentyyppisiä riviä hilassa. Toinen sisältää vain isäntäelementtejä ja toinen voi sisältää myös vieraselementtejä, joita erottaa $P_t/d - 1$ isäntäelementtiä.

Oletetaan että vierasmolekyylit sisältää f sivuketjua joista yksi sisältää steerisesti poikkeavan ryhmän. Niinpä P_t kpl ketjuista $P_t - f$ kuuluu isäntämolekyylille ja f ketjua vierasmolekyylille. Kutakin vierasmolekyyliä kohti on olemassa $(P_t - f)/2$ isäntämolekyyliä. Vierasmolekyylin mahdolliset mooliosuudet x_t ovat siten

$$(9) \quad x_t = \frac{1}{1 + \frac{P_t - f}{2}} = \frac{2}{P_t - f + 2}$$

Käytettäessä 2 sivuketjua sisältävää yhdistettä, esim. fosfolipidejä, joissa $f = 2$, saadaan

$$x_t = 2/P_t$$

Vastaavasti käytettäessä 3 sivuketjua sisältävää yhdistettä, esim. treitoleja, jossa $f = 3$, saadaan

$$x_t = 2/(P_t - 1)$$

Jos vierasmolekyylit, joissa on f sivuketjua, muodostavat aggregaatteja, joissa on m molekyyliä, saadaan sopivat vierasmolekyylipitoisuudet kaavasta

$$x_t = m \cdot \frac{2}{P_t - m \cdot f + 2}$$

Kuviossa 2 on esitetty vieraselementtien kaksi eri jakaumataapausta. Tapauksessa a) rakenteen määrää $a_0 = 2$ ja $b_0 = 1$. Yhteinen nimittäjä d on 1 ja $P_t = 7$. Niinpä kaikki rivit ovat identtisiä ja toistuva yksikkö käsittää 7 elementtiä.

Tapauksessa b) on $a_0 = 2$ ja $b_0 = 2$. Yhteinen nimittäjä $d = 2$ ja $P_t = 12$. Vain joka toinen rivi sisältää vieraselementtejä ja näillä riveillä on 6 elementtiä käsittävä toistuva yksikkö.

Seuraavassa taulukossa esitetään mahdolliset mooliosuudet kaksi sivuketjua sisältävien yhdisteiden heksagonaalisessa hilassa kun $a_0 + b_0 \leq 12$.

Taulukko 1

Heksagonaaliset (x_t) hilakoostumukset binaarisille seoksille joissa on merkittyä vierasmolekyyliä sekä merkitsemätöntä isäntämolekyyliä. Vierasmolekyylin mooliosuudet x_t on esitetty koordinaattien a_0 ja b_0 funktiona.

a_0	b_0	x_t
1	1	0,667
2	0	0,500
2	1	0,286
3	0	0,222
2	2	0,167
3	1	0,154
4	0	0,125
3	2	0,105
4	1	0,095
5	0	0,080
3	3	0,074
4	2	0,071
5	1	0,065
6	0	0,056
4	3	0,054
5	2	0,051
6	1	0,047
7	0	0,041
7	1	0,035
8	1	0,027
9	1	0,022
10	1	0,018
11	1	0,15

Taulukossa 1 on annettu mooliosuusarvot, jolla voidaan valmistaa membraani, jossa vieraselementeilla, siis steerisesti poikkeavan ryhmän sisältävillä sivuketjuilla on toivottu heksagonaalinen jakaumajärjestys.

Taulukossa 1 esitettyjä arvoja varmentavat sellaiselle kalvolle tehdyt fluoresenssimääritykset, jotka sisältävät vierasyhdisteenä 1-palmitoyyli-2-/10-(pyren-1-yyli)/-dekanoyyli-sn-glysero-3-fosfokoliinia (PPDPC) dipalmitoyyli-

fosfatidyylikoliinimatriisissa (DPPC) kvartsilasisubstraa-
tilla. Tämä on havainnollistettu esimerkissä 1.

Symmetrisesti järjestäytyneen rakenteen omaavalla membraani-
kalvolla on monta edullista ominaisuutta. Ensinnäkin tämän-
tyyppinen rakenne on stabiili, ilmeisesti sen johdosta että
vain tietyytyypiset kalvon värähtelyt ovat mahdollisia.
Tämä tarkoittaa sitä että esimerkiksi steerisesti poikkeava-
na ryhmänä käytetyn pyreeniryhmän virittynyt tila on ei-jär-
jestäytyntä kalvoa pysyvämpi, eikä se pääse luovuttamaan
energiaansa esimerkiksi eksimeerimuodostuksen muodossa vie-
reisen pyreenimolekyylin kanssa yhtä nopeasti kuin ei-jär-
jestäytyneessä membraanissa. Tätä stabilisuutta voidaan
edelleen parantaa polymeroimalla kalvo esim. muodostamalla
viereisten sivuketjujen välisiä poikkisidoksia.

Koska järjestäytynyt kalvo on stabiilimpi mm. vastaanotetun
energian luovuttamisen suhteen, tällaista kalvoa voidaan
hyödyntää sovellutuksissa, joissa tällaisen tarkasti paikal-
listetun virittyneen tilan pysyvyys on eduksi, esimerkiksi
tietokonemuistina.

Voidaan myös rakentaa kalvoaggregaatteja käyttämällä useita
päällekkäin sijoitettuja kalvoja, jotka voivat olla saman-
laisia tai edullisesti myös erilaisia. Viimemainitussa ta-
pauksessa voidaan ajatella käytettävän esimerkiksi kolme
erityyppistä kalvoa, joissa ensimmäinen on kuvan 2a mukai-
nen, toinen ja kolmas vastaa kuvaa 2a, mutta kuuden isäntä-
elementin käsittävän toistuvan yksikön asemesta käytetään
rakenteita jossa näitä on seitsemän, vastaavasti kahdeksan.
Sijoittamalla nämä kolme kalvoa päällekkäin saadaan kalvora-
kenne, jossa kolme vierasryhmää joutuu päällekkäin jokaisen
 $7 \times 9 \times 13 = 819$:nnen sivuketjun kohdalla, joka matka vastaa
noin 4000 \AA . Näin saadaan rakenne jossa voimakkaasti virit-
tyvät kohdat ovat tasaisesti noin 4000 \AA :n etäisyydellä toi-
sistaan. Yksi tällainen voimakkaasti virittyvä alue voi
toimia esimerkiksi muistin muistipaikkana.

Seuraava esimerkki havainnollistaa keksintöä:

Esimerkki 1

Kalvojen valmistamiseksi liuotettiin lipidit konsentraatiossa 0,5 /umoolia/litra kloroformiin ja sekoitettiin määrättyissä mooliosuuksina tässä liuottimessa. Lipidimonolayerit valmistettiin puhdistetulla vedellä ja siirrettiin sitten kvartsilasipinnalle (37,5 x 12,5 mm) Langmuir-Blodgett-päällystysyhteisöissä (laite KSV 2200 AFC/DFC) mitaamalla pintapaine platina Wilhelmylevyllä. Substraatti upotettiin ensin alafaasiin jonka pinnalle levitettiin monomolekulaarinen lipidikerros. Lipidikerroksen pintapaineeksi säädettiin 40 mN/m, minkä jälkeen substraatti nostettiin kalvon läpi nopeudella 4 mm/min. Päällystykseen aikana pintapaine pidettiin vakioarvossa tarkkuudella 30 μ N/m. Siirtosuhde oli $1,00 \pm 0,02$. Päällystys tapahtui huoneen lämpötilassa.

Fluoresenssimittaukset suoritettiin SLM 4800 S-laitteella kytkettynä Hewlett Packard 85 tietokoneeseen. Laskettiin eksimeerifluoresenssin (470 nm) intensiteetin suhde monomeerifluoresenssin (376 nm) intensiteettiin (I_E/I_M) tietokoneen avulla. Herätevalon aallonpituus oli 345 nm. Taustafluoresenssi mitattiin päällystämättömästä kvartsilasisubstraatis- ta ja vähennettiin pienellä määrällä ($x_{PPDPC} < 0,05$) PPDPC:tä päällystetyn substraatin intensiteetistä jonka emissio siten oli heikko. Eksitaatiospektrit mitattiin erikseen sekä eksimeerifluoresenssille 470 nm:ssä ja monomeerifluoresenssille 377 nm:ssä.

Saatu fluoresenssikäyrä (I_E/I_M vs x_{PPDPC}) on esitetty kuviossa 3. Nähdään että käyrä ei ole tasainen, vaan että määrättyissä x_{PPDPC} :n arvoissa siinä on askelmaisia murtokohtia. Kuvioon 3 sisään piirretty pienempi kaaviokuva

osoittaa lisäksi että eksimeeriä esiintyy vain arvossa $x_{PPDPC} > 0,005$.

Fluoresenssikäyrässä esiintyvät murtokohdat puoltavat PPDPC:n symmetristä jakaumaa DPPC-matriisissa murtokohtia vastaavilla PPDPC:n mooliosuusarvoissa. Käyrässä esiintyvät selvimmät murtokohdat vastaavat jakaumamallia, jossa $a_0 = b_0$ jossa vierekkäisten sivuketjujen steerinen elastinen jännitys on pienimmillään. Tilannetta $a_0 \neq b_0$ vastaavat fluoresenssimittaukset aiheuttavat samoin murtokohtia käyrään, vaikkakin näiden havaitseminen edellyttää tiheämpien mitauspisteiden ottamisen.

Taulukossa 2 on esitetty kuviosta 3 saadut kriittiset arvot x_{PPDPC} sekä vastaavat laskemalla saadut arvot. Laskettujen ja kokeellisten arvojen yhtäpitävyys on hyvä.

Taulukko 2

I_E/I_M	x_{PPDPC}		a_0/b_0
	Havaittu	Laskettu	
10,4	0,66	0,667	1/1
2,20	0,268	0,2857	2/1
1,40	0,165	0,1667	2/2
0,94	0,074	0,0741	3/3
0,46	0,038	0,0417	4/4
0,45	-	0,0267	5/5
0,40	-	0,0185	6/6
.....			
0,00	0,005	0,0055	11/11

Esimerkki 2

Kalvonmuodostavana aineena muistielementin valmistamiseksi käytettiin seosta jossa oli 66,7% PPDPC:tä ja 33,3% DPPC:tä, PPDPC:n mooliosuuden ollessa siis 0,667, käyttäen puhdistettua vettä alafaasina. Seos liuotettiin kloroformiin määrässä 2 mg/ml.

LB-kalvonmuodostusta varten käytettiin substraattina yksikiteistä p-doupattua piitä, joka toimii samalla toisena elektrodina, toisen elektrodin ollessa Hg-pisara.

Päällystys tapahtui käyttäen KSV-2200-tyyppistä laitetta ja se aloitettiin 20-30 minuuttia monolayer'in levittämisen jälkeen siirtämällä substraatti ylöspäin kerroksen läpi nopeudella 5 mm/min. Kutakin seuraavaa LB-kalvoa varten tehtiin uusi monolayer jota ennen substraatti oli laskettu valmiiksi puhtaan vedenpinnan läpi: kaikki kalvot tulevat siis samansuuntaisesti subtraatille ylösnostovaiheessa. Tässä esimerkissä kerroksia tehtiin kolme. Päällystyksen aikana valittu pintapaine pidettiin vakiona arvossa 35 mN/m tietokoneohjatulla pintapaineseurannalla joka on takaisinkytketty kalvoa puristavan puomin liikkeeseen. Päällystämisen jälkeen kuivattiin substraatti tyhjöeksikkaattorissa. Virta mitattiin laatikossa jossa ylläpidettiin laminaarivirtaus pölyvapaiden olosuhteiden aikaansaamiseksi. Virtamittauksiin käytettiin Keithley 614 virtamittaria huoneen lämpötilassa. Hg-pisaran kosketusalue oli noin 1 mm².

Kuvioissa 4 ja 5 esitetään I-U-käyrät kalvon pinnan normaalissa suunnassa tehdyistä sähkömittauksista. Kuvioista 4 havaitaan että kalvon vastus alenee huomattavasti kun kalvon yli vaikuttava jännite kasvaa yli tietyn kalvolle ominaisen kynnyksarvon. Matalaresistiivinen tila säilyy kun jännitettä kasvatetaan edelleen sekä myös kun jännite lasketaan noltaan ja edelleen kun jännite kasvatetaan uudestaan. Kuvioista 5 taas havaitaan että kun jännitteen

suunta vaihdetaan resistiivisyys kasvaa tietyllä kynnysjännitteellä ja tila pysyy kunnes polariteetti käännetään. Muistin kirjoitusta vastaa siis jännitteen nosto yli kynnysjännitteen ja lukua vastaa samanmerkkisen, mutta arvoltaan pienemmän jännitteen kytkeminen kalvon yli ja vastuksen samanaikainen luku (kuvio 4). Muistin nollaus taas vastaa kirjoitukselle vastakkaismerkkisen riittävän suuren jännitteen kytkeminen kalvon yli (kuvio 5). Kuvio 5 näkyy myös selvästi tilanmuutoksen jyrkkyys sekä amplitudi ja vastaavasti tilan pysyvyys luettaessa (lievä lasku "kirjoitus"-virtaan nähden). Kuvio 5 esittää myös muistin uudelleenkirjoittamista (jännitteen positiivinen puoli) jossa ilmenee myös toiminnan hyvä toistettavuus.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä monomolekulaarisen, symmetrisen molekyyli- rakenteen omaavan kalvon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että käytetään seosta, jossa on

a) nestekiteistä yhdistettä (I), jossa on hydrofiilinen osa ja lipofiilinen osa, jossa lipofiilinen osa käsittää kaksi tai kolme oleellisesti alifaattista, pitkäketjuista hiilivetyryhmää, ja

b) nestekiteistä yhdistettä (II), joka on samaa tyyppiä kuin kohdassa a) mainittu, mutta jossa yksi hiilivetyketjuista kovalenttisesti sitoutuneena sisältää hiilivetyketjusta steerisesti poikkeavan ryhmän,

jolloin yhdisteen (II) mooliosuus x kalvon valmistukseen käytettävässä yhdisteen (I) ja (II) seoksessa on

$$x = \frac{2}{p - f + 2}$$

jossa f tarkoittaa yhdisteessä (II) olevien sivuketjujen lukumäärää ja $p = a_0^2 + a_0b_0 + b_0^2$, jossa a_0 ja b_0 ovat joko nolla tai positiivisia kokonaislukuja, jolloin $a_0 + b_0 \neq$ nolla, ja ilmaisevat steerisesti poikkeavan sivuketjun koordinaatit 60° :sessa koordinaatistossa, jonka pääsuunnat ovat kalvon tasossa ja jonka origo sijaitsee steerisesti poikkeavan sivuketjun kohdalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdisteenä (I) ja (II) käytetään nestekiteistä yhdistettä jossa on kaksi oleellisesti alifaattista pitkäketjuista hiilivetyryhmää.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että steerisesti poikkeavana ryhmänä käytetään fotokromista ryhmää.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en monomolekulär film med symmetrisk molekylstruktur, k ä n n e t e c k n a t därav att man använder en blandning innehållande

a) en vätskekristallin förening (I) med en hydrofil del och en lipofil del, i vilken den lipofila delen omfattar två eller tre väsentligen alifatiska, långkedjiga kolvätegrupper, och

b) en vätskekristallin förening (II) som är av samma typ som den i punkt a) nämnda, men i vilken en av kedjorna innehåller kovalent bunden en grupp som avviker steriskt från kolvätekedjan,

varvid molandelen x av föreningen (II) i blandningen av förening (I) och (II) för framställning av filmen är

$$x = \frac{2}{P - f + 2}$$

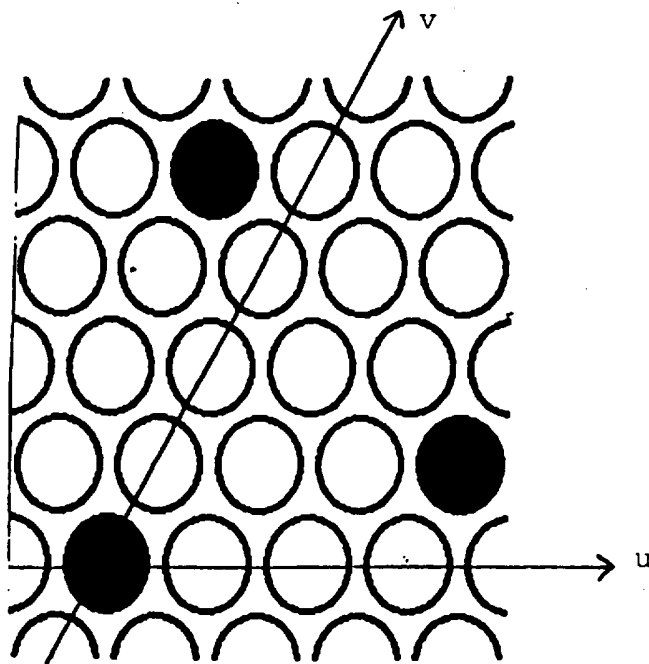
i vilken f betecknar antalet sidokedjor i föreningen (II) och $P = a_0^2 + a_0 b_0 + b_0^2$, i vilken a_0 och b_0 är antingen noll eller positiva hela tal, varvid $a_0 + b_0 \neq 0$, och betecknar koordinaterna för den steriskt avvikande kedjan i ett 60° koordinatsystem, vilkas huvudriktningar är i filmens plan och vars origo befinner sig vid en steriskt avvikande sidokedja.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som föreningen (I) och (II) används en vätskekristallin förening med två väsentligen alifatiska långkedjiga kolvätegrupper.

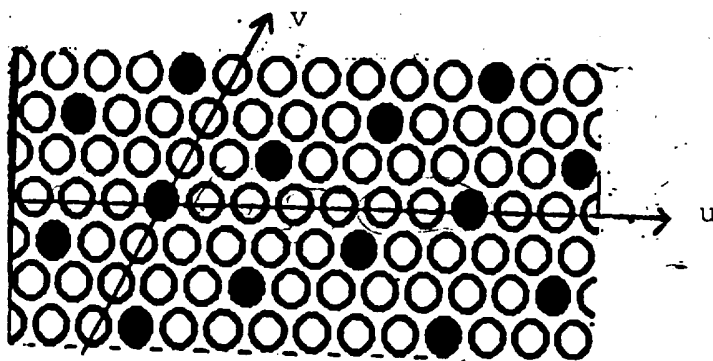
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som steriskt avvikande grupp används en fotokromisk grupp.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

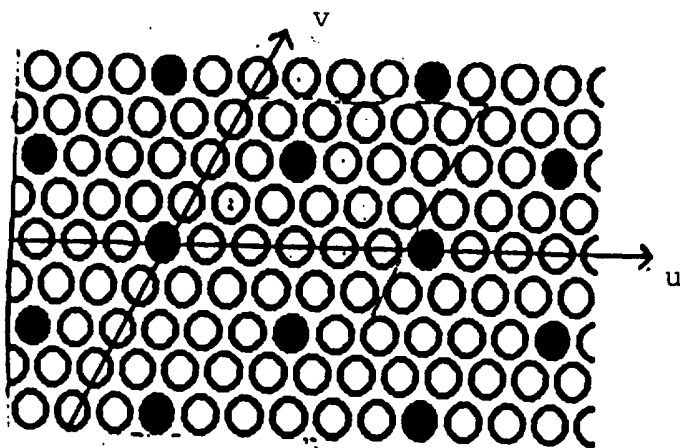
Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 184193 (C 07 C 57/42),
203780 (C 09 K 9/02), 208258 (C 08 G 85/00). WO 87/00347 (H 01 L 29/28).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 632 800 (B 05 D 1/20).
Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Chemical Abstracts, vol. 85
(1976), 47183g, Yukagaku 1976, 25 (4), 212-18 (japaninkiel.).



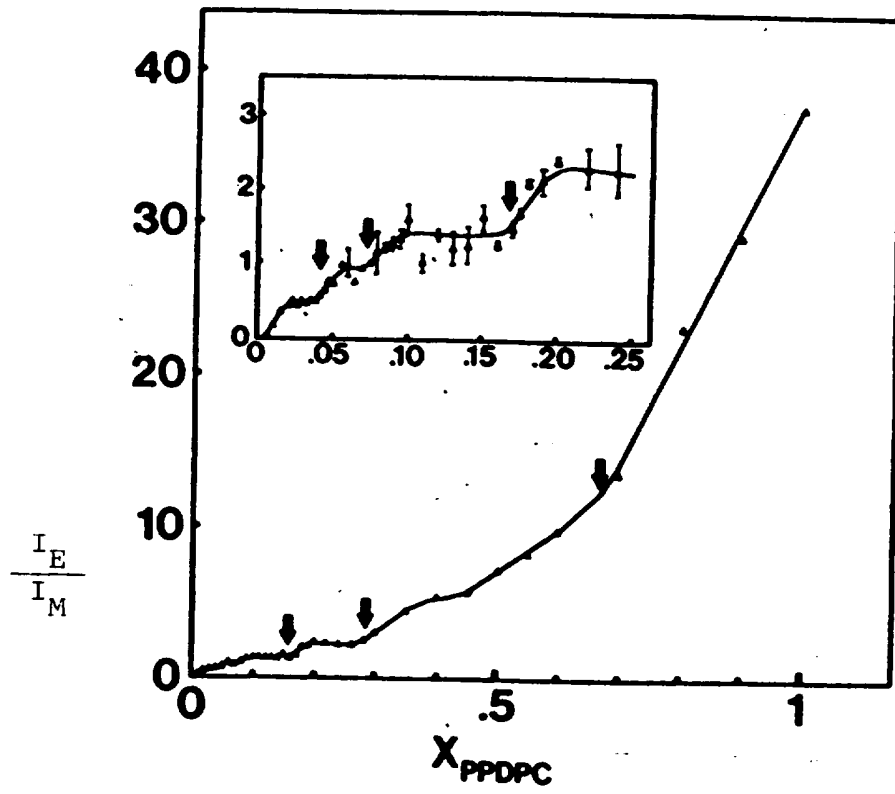
KUV. 1



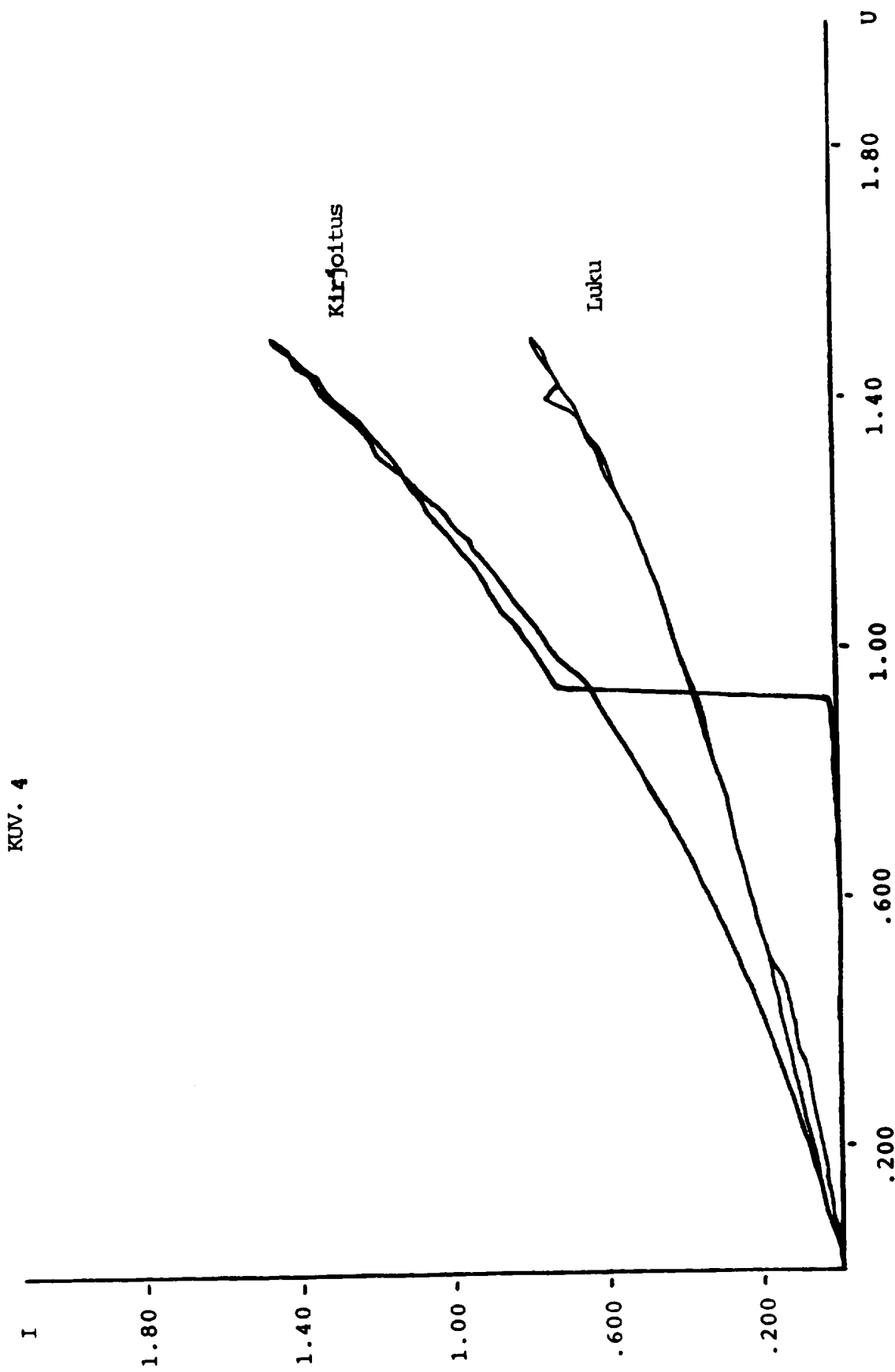
KUV. 2a



KUV. 2b



KUV. 3



KUV. 4

... ..

77680

