

技術論文

両親媒性スクアリリウム色素の合成と そのLB膜の構造

Synthesis of Amphiphilic Squarylium Dyes and Characterization of Their Langmuir-Blodgett Films

蔵本 暢浩* 夏川 一輝* 桜井 芳昭*
Nobuhiro Kuramoto Kazuki Natsukawa Yoshiaki Sakurai

青木 啓** 藤島 征雄***
Akira Aoki Masao Fujishima

N-Octadecylsquarylium dyes [3a-3e] were synthesised by condensation of squaric acid with N-octadecylated 2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoserenaazoles, 2,3,3-trimethyl-3H-indole and 2-methylquinoline and monolayers of these amphiphilic compounds were spread on distilled water. From the measurements of the surface pressure-area isotherms, it was found that they can form the stable condensed monolayer. Using the Langmuir-Blodgett method, the Y-type monolayer assembly can be obtained.

The transmission and reflection-absorption (RA)/FT-IR spectra of LB films with 1~9 layers of [3a] suggested that a long axis of the chromophore is oriented with a certain inclination to the surface and the two long alkyl chains are not perpendicular to the surface, but considerably inclined.

Depth distribution of the higher order structure of LB layers deposited on an Au-plate is examined by means of XPS, and gave about 29Å/monolayer for [3a].

1. まえがき

スクアリリウム (SQ) 色素は、分子中央に四員環を有する特異な化学構造の色素として1967年にSprengr¹⁾らによって始めて合成されたが、従来の染顔料としては耐光性があまり良くないため殆ど見向きもされず忘れられている存在であった。近年、そのシャープで高い光吸収感度をもつ性質が機能性色素の一つとして注目され、合成法の改良や吸収光の長波長化が進み、近赤外領域に最大吸収波長をもつ安定な色素も合成され²⁻⁴⁾、電子写真用感光体の電荷発生剤^{2,4)}、レーザー光による光記録媒体⁵⁻⁷⁾、ソーラーセル用受光材料⁸⁾等への応用が検討されてきている。

これらの機能性色素を感光体や光記録素子へ応用するには、従来から色素粉末をバインダー中に分散させたり、

有機溶剤に溶かした後スピン塗布するなどの方法がとられている。しかし、これらの方法では比較的薄い膜を作ることではできても、色素分子の形態や配向を十分に制御することはできない。

一方、Langmuir-Blodgett (以下LBと略する) 法は、水面上に展開した成膜物質の単分子膜を基板上に一層づつ移し取り層状分子集合体を作製する方法であり、この方法は成膜分子を分子レベル単位で配列制御した秩序性の高い有機物の超薄膜を容易に得ることができ、従来の材料形態に比べてより高い機能の発現が期待されることから、近年分子エレクトロニクス関連技術分野において特に注目されている。このようなLB法で有機色素の薄膜を得るためには、色素分子が親水性部と疎水性部をもつ両親媒性であることが必要であり、そのために通常色素系に炭素数10~18の長鎖アルキル基を導入したものが用いられる。長鎖アルキル置換SQ系色素について、その合成法⁹⁾やLB膜の作製¹⁰⁻¹³⁾等に関する2, 3の研究が最近報告されているが、反応生成物やLB膜中での色素分子の

* 材料技術部 有機材料研究室

** ㈱イオン工学センター

*** 材料技術部 電子デバイス研究室

配向状態に関する詳細な報告はあまり見当たらないようである¹²⁾。

本研究では、オクタデシル基を有する数種のSQ色素を合成し、水面上に形成させた単分子膜の基板への累積ならびにLB膜中で色素分子がどのような配列構造をとっているかを主としてフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) とX線光電子分光法 (XPS) により検討した。

2. 実験

(1) 両親媒性スクアリウム色素の合成

本実験で取り扱ったSQ色素は、図1に示す方法で合成した。原料として用いた2-メチルベンゾチアゾール、2-メチルベンゾセレナゾール、2, 3, 3-トリメチル-3-H-インドールおよび2-メチルキノリンは東京化成(株)製試薬一級品を用いた。スクアリン酸(3, 4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン)は協和発酵工業(株)より提供されたものを使用した。また、オクタデシルアルコールと塩化p-トルエンスルホン酸は和光純薬特級品を用いた。

(A) オクタデシルスルホン酸塩 [1a], [1b] の合成
塩化p-トルエンスルホン酸の10.5g (0.055モル)を、予め10℃以下に冷やしたオクタデシルアルコール13.5g (0.05モル)を含むピリジン溶液70ml中に入れ、5時間攪拌した。一夜放置後、氷水1l中に注ぎ、さらに10mlの塩酸を加えた。析出物を吸引ろ過し、水で数回洗浄した。乾燥後、メタノールから再結晶して白色結晶 [1a] の15g (収率76%)を得た。m.p.54~55℃。

また、以後の合成中間体として [1a] の他、オクタデシル-p-クロロベンズスルホン酸塩 [1b] も用いたが、その合成はつきによった。オクタデシルアルコール (20.3g, 0.075モル)を、トリエチルアミン (12ml) を含むジクロロメタン80ml中に少し加熱して溶かし、これに塩化p-クロロベンズスルホン酸 (21.1g, 0.10モル) をジクロロメタン70mlに溶かした溶液を5℃以下で滴下した。滴下終了後さらに1時間攪拌した。一夜放置後、不溶物をろ過して除き、ろ液を水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶剤を除去して粗生成物を得た。これをメタノールから再結晶して白色リン片状結晶 [1b] (22.4g, 77%)を得た。m.p.62.0~63.0℃ (文献値¹⁴⁾63~64℃)。

(B) 中間体 [2a~2e] の合成

[1a] の10g (0.023モル) と2-メチルベンゾチアゾール2.4g (0.018モル) を140℃のオイルバス中で5時間加熱攪拌した。冷却後、ベンゼンから3回再結晶して3-オクタデシル-2-メチルベンゾチアゾリニウム-p-トルエンスルホネート [2a] の白色結晶4.5g (収率59%)を得た。m.p.138~139℃。

元素分析 (%) : C 69.40, H 9.13, N 2.41

C₃₃H₅₁NS₂O₃としての計算値 (%) : C 69.06, H 8.98, N 2.44

同様の方法によって、[1a] と2, 3, 3-トリメチル-3-H-インドールとから対応するスルホン酸塩 [2d] を60%収率で得た (m.p.60, 1℃)。

また、2-メチルベンゾセレナゾール、2-メチル-5-メトキシベンゾセレナゾールおよび2-メチルキノリンからは [1b] を用いるSondermann¹⁴⁾の方法に従い、それぞれに対応するN-オクタデシル-p-クロロベンズスルホン酸塩 [2b, 2c, 2e] を60~70%収率で得た。

(C) SQ色素の合成

(B) で得た [2a] 2.8g (0.005モル) とスクアリン酸0.2g (0.0017モル) を直接150℃のオイルバス中で加熱攪拌する方法によって合成した¹⁵⁾。また、直接加熱する代わりに1-ブタノール/クロロベンゼン (1 : 1, v/v)40ml中で、生成水を系外に除きながら還流下に24時間加熱し、放冷後析出した結晶をろ過または溶媒を除去する方法によっても合成した。このようにして得た粗生成物を熱水、温メタノールで洗浄後、約20倍の濃硫酸に溶かし、多量の水の中に注ぎ再沈澱させた。得られた沈澱をシリカゲルを充填剤、クロロホルムを溶出剤とするカラムクロマト法を数回繰り返すことによって精製し、青色の色素 [3a] を得た。同様に、[2b~2e] とスクアリン酸からSQ色素 [3b~3e] を合成した。カラム精製後の収率はいずれの場合も低く、[3d] が16%で得られた以外は5%以下であった。得られた色素の化学物性値を表1に示した。

(2) LB膜の作製

表面圧-面積 (Π-A) 曲線の測定および累積実験にはWilhelmyプレートを用意した協和界面科学製LB膜作製装置 (HBM-AP4型) を用いた。水相には、超純水製造装置 (Milli-Q Labo) で精製した超純水 (15MΩ-cm以上) にCdCl₂ (1×10⁻⁴mol/l) とNaHCO₃ (1.5×10⁻⁵mol/l) を加えてpH6.3に調整したものを、水温は水槽外部に恒温循環水を流して所定温度にコントロールした。

上で得たSQ色素のクロロホルム溶液 (1mmol/l) 30~100μl を水面上に滴下した。また、必要に応じてアラキシン酸 (AA, C₁₉H₃₉COOH) の所定量を含む色素液を用いた。Π-A曲線は、色素液を水面上に滴下してから20分放置後に、バリエー移動速度を30mm/分と定め圧縮して測定した。累積には、基板として石英ガラス (10×40×1mm)、スライドガラス (20×60×1mm)、フッ化カルシウム板 (20×40×1mm) などを用い、クロム硫酸中に24時間以上浸漬後蒸留水、エタノールおよびクロロホルムで洗浄し自然乾燥させたものを使用した。累積は基板の下降速度10mm/分、上昇速度5mm/分、また下降した後5分、上昇した後10分の待ち時間を定め、バリエー移動速度10~20mm/分で、垂直浸漬法により行った。累積比は、水面

表1 両親媒性スクアリリウム色素の物性
properties of amphiphilic squarylium dyes

化合物 X Y Z	融点 (°C)	λmax (nm) (ε × 10 ⁵)	元素分析値 (%)				IR(C ₆ O ₂) cm ⁻¹
			C	H	N	S	
[3a] -S H -	150-151	669 (1.89)	75.31 (76.30)	10.15 (9.62)	2.93 (3.17)		1575
[3b] -Se H -	138-140	683 (2.24)	66.71 (68.97)	8.87 (8.91)	2.55 (2.87)		1570
[3c] -Se OMe -	222-225	697 (3.65)	62.31 (67.28)	8.50 (8.58)	2.20 (2.71)		1575
[3d] -C(Me) ₂ H -	117-119	634 (3.10)	82.31 (82.59)	11.06 (10.75)	3.05 (3.11)		1585
[3e] -CH=CH- H ClC ₆ H ₄ SO ₃	126-128	858 (3.13)	74.93 (75.18)	8.97 (9.12)	2.63 (2.51)	2.62 (2.87)	1740, 1555

λmaxはCHCl₃中で測定、元素分析値欄の()内は計算値

上の単分子膜の面積減少から算出した。

(3) 累積膜のFT-IRスペクトル

CaF₂基板上に1~9層積層した色素膜を透過法で、またスライドガラス表面に金を蒸着後2~10層積層した色素膜を反射吸収法(RAS)で測定した。なお、測定には日本電子(株)製FT-IR (JIR 100型)を用いた。

(4) X線光電子分光法(XPS)による累積膜の分析

SQ色素 [3a] のクロロホルム液をCdCl₂とNaHCO₃を含む水相(pH6.3)に展開し、表面圧が30mN/mになるまでバリエーを移動後、予めヘキサン、エタノールで洗浄した1枚の金板(30x100x0.1mm、田中貴金属工業(株)上に2、4、6、8層と累積し、各々の層から約5mm角に裁断して試料片を調製した。実験には、島津製作所製ESCA-850 [MgKα、1253.6eV、300W (10KV、300mA)、真空度10⁻⁵pa]を使用した。

3. 実験結果および考察

(1) 色素合成

安定な単分子膜を形成させるためには長鎖アルキル基が重要な役割を担っているとされており、LB膜材料として検討される色素分子には、先述したように疎水-親水性のバランスをとるために色素系に炭素数18程度の長鎖アルキル基を導入したものが用いられる。

SQ色素 [3] の合成反応は図1に示される。N-置換アルキル基がメチル基やエチル基のような短鎖のアルキル基を有するSQ色素は、ヨウ化アルキルでN-アルキル化された中間体 [2] を用いて合成³⁾することが可能であるのに対し、オクタデシル基のような長鎖アルキルの場合には合成中間体の反応性が低く合成困難である。このようなN-オクタデシル基を有するSQ色素の合成について田中ら³⁾は、Naffion触媒の使用や高圧下で反応させることによりかなり改善できることを報告している。ここでは、LB膜作製の試料を得ることを第一目的としたため、[2]

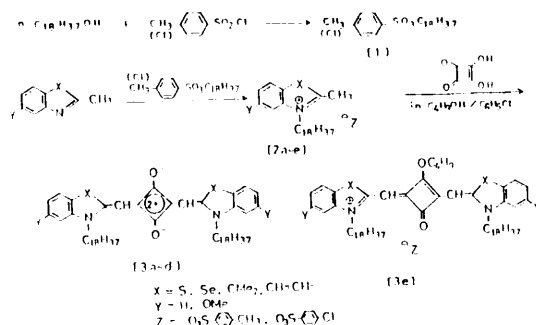


図1 両親媒性スクアリリウム色素の合成

Synthetic process of amphiphilic squarylium dyes

とスクアリン酸を直接130~140℃に加熱するかまたは1ブタノール/クロロベンゼン中で還流下に加熱する方法によって反応を行い、収率向上を目指した検討は特には行っていない。

[2a] ~ [2c] とスクアリン酸の反応では表1に示した683~697nmにλmaxをもつ色素 [3a] ~ [3c] を主として得たが、これら以外に800nm付近にλmaxをもつ色素の生成が反応混合物の可視スペクトルから認められた。このようなより長波長側に吸収を示す深色な色素の生成については著者ら³⁾が先にN-アルキル基が短鎖の場合に認め、溶剤分別法によって単離しESCA分析等の結果から基本骨格は [3e] のような構造であると考えられることを報告している。しかしながら、長鎖アルキル基を有する本実験の場合、深色な方の色素は非常に不安定なようで、反応混合物中から単離することはできなかった。

なお、[2d] を中間体とする色素の合成では634nm (ε = 3.10 × 10⁵) にλmaxをもつ [3d] のみが生成し、それより長波長の方は生成しなかった。一方、2-メチルキノリンを出発原料とする同方法での色素合成では、逆に858nmにλmaxをもつ深色な色素 [3e] のみが得られ、短波長側のものは反応混合物のスペクトルからもそ

の生成は認められなかった。

(2) II-A曲線および累積

一般に、水面上に滴下された両親媒性分子は、水の表面積が十分大きく両親媒分子間に相互作用がない状態から仕切板を動かして水の表面積を縮めると、しだいに分子間に相互作用が現れ、最後に親水部を水側に疎水部を空気側に向けて規則正しく並んだ配向単分子膜になるが、その過程には気体膜、二次的な液化状態、液体膨脹膜・中間膜・液体凝縮膜に細分される液体膜、そして固体凝縮膜と呼ばれる状態を経て、崩壊に至ると考えられている¹⁵⁾。

SQ色素のクロロホルム溶液(2 mmol/l)をCdCl₂とNaHCO₃を含む水面上に展開したときのII-A曲線ならびに色素分子とアラキンを混合したときの結果を図2に示した。色素[3a]の場合、色素単独ではII-A曲線の立ち上がりは非常に緩やかで140~175 Å²/moleculeの広い占有面積から圧力が出はじめ、70~85 Å²/molecule付近から表面圧の上昇速度が速くなり、異なった凝縮相を形成していることがうかがわれる。そして、その極限面積(直線部分を表面圧0にまで外挿した点の面積)は約80 Å²であった。一方、単分子膜を形成しやすいアラキンを混合した系では、崩壊圧が高くなる傾向があり、特にDye/AA=1:3以上では安定な凝集膜を与え、その1分子当たりの占有面積は38~42 Å²であった。占有面積が色素単独の場合とアラキンを混合した場合で大きく異なる事実は、それぞれの凝集相での発色団部の配向や膜を構成している分子の組成比が異なることを示唆している。水面上での機能性部位の配向状態などの詳細については現在検討中である。

つぎに、石英ガラス基板上に表面圧30mN/mで累積したところY膜として累積されたが、[3a]の単独の場合には累積比が0.8~1.0の間で変動し、やや不安定であった。しかし、アラキンを等モル混合した系(30mN/m)では下降時0.85, 上昇時0.99の累積比で安定な膜が得られた。

[3b]と[3c]の色素では、色素単独系でもII-A曲線の立ち上がりは急で、1分子当たりの占有面積はそれぞれ75 Å², 73 Å²であり、発色団部は類似の配向をとっているとも考えられる。また、所定表面圧下で石英基板上に数10層累積したときの層数と最大吸収波長での吸収強度との関係(図3-a)は、良好な直線関係を示し、累積比0.85~0.90のY型膜が得られた。図4に、[3b]からの累積膜の可視スペクトルを示した。この累積膜は、7日間室温下暗所に放置しておいても全く変化しないが、50℃で6時間処理すると吸光度の低下がみられた。[3c]からの累積膜は[3b]のものより不安定であった。

一方、色素[3d]のII-A曲線は、上の場合とはやや異なるようであった。色素単独ではII-A曲線に明確な屈曲点が認められた。また、アラキンを混合(モル比1:

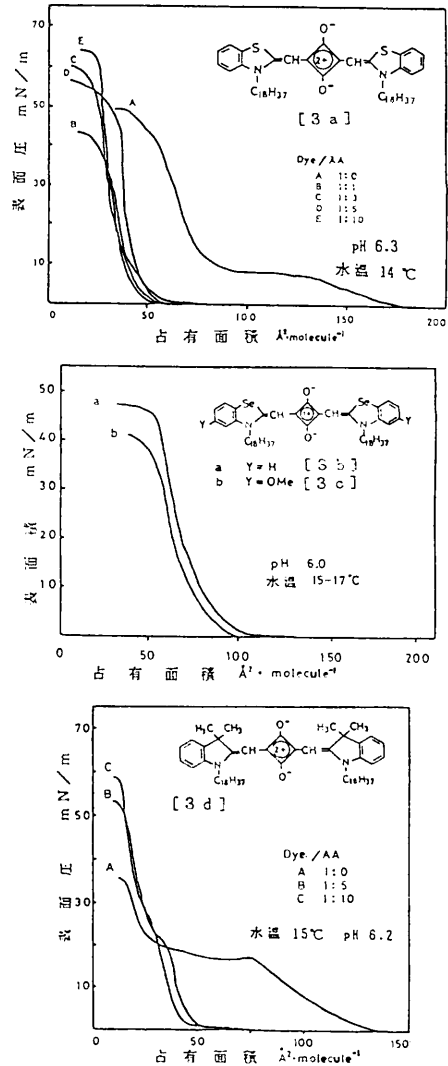


図2 II-A曲線

Surface pressure(II)-area(A) curves of the monolayers of amphiphilic squarylium dyes on water.

AA: C₁₇H₃₅COOH

5, 1:10) した場合には22mN/m付近を隔てて二種の固体凝縮相が見られた。混合系でのこのような現象について、低圧膜は色素とアラキンの混合膜であるが、高圧膜はアラキンの単分子膜の下層に色素分子が絞り出された秩序性をもつ構造の単分子膜あるいは多層膜を形成していると考えられることが既に報告されている^{11,12)}。表面圧35mN/mで60層累積(Y膜)したときの累積層数と最大吸収波長(680nm)での吸収強度との間にはやはり直線関係が認められたが(図3-b)、この場合の可視スペクトルに寄与する色素分子は上記のような秩序膜の付着に基づくものであろう。しかし、より詳細は水面上の単分子膜の形態を直接観察するなどさらに検討が必要で

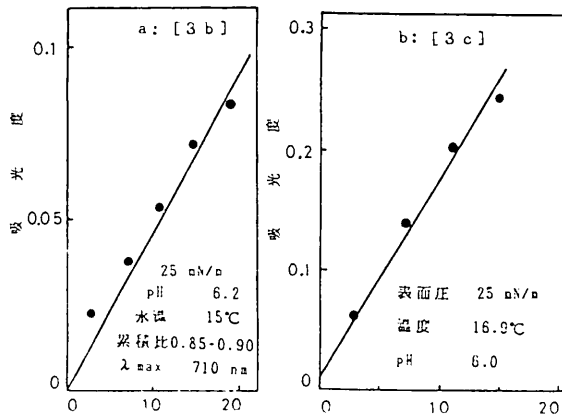


図3 累積数と吸光度との関係

Dependence of absorbance for built-up films of [3b] and [3c] on the number of deposition

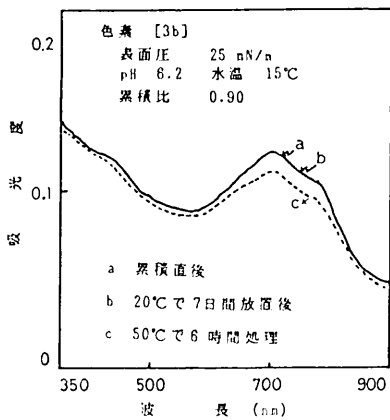


図4 色素 [3b] より得たLB膜の可視スペクトルおよびその経時(熱)変化

Absorption spectra of the pure LB film of [3b], and spectral change as functions of elapsed time and temperature: (a) as deposited; (b) after 7 days; (c) after 6 hrs at 60°C.

ある。なお、色素 [3e] の-A曲線は今回検討していない。

(3) 累積膜の構造

分子集合体の秩序性を調べる方法として各種の分光学的手法が用いられるが、ここではフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) と X線光電子分光法 (XPS) を用いて検討した。

(A) フーリエ変換赤外分光法

赤外分光法の場合、赤外域で透明なCaF₂基板上に累積した膜を透過法で、また金蒸着ガラス基板に累積した色素膜をRAS (反射吸収法) で測定した。

図5は、色素 [3a] の無配向結晶状態の顕微スペクトルおよびCaF₂基板 (20x40x1 mm) 上に1、3、5層累

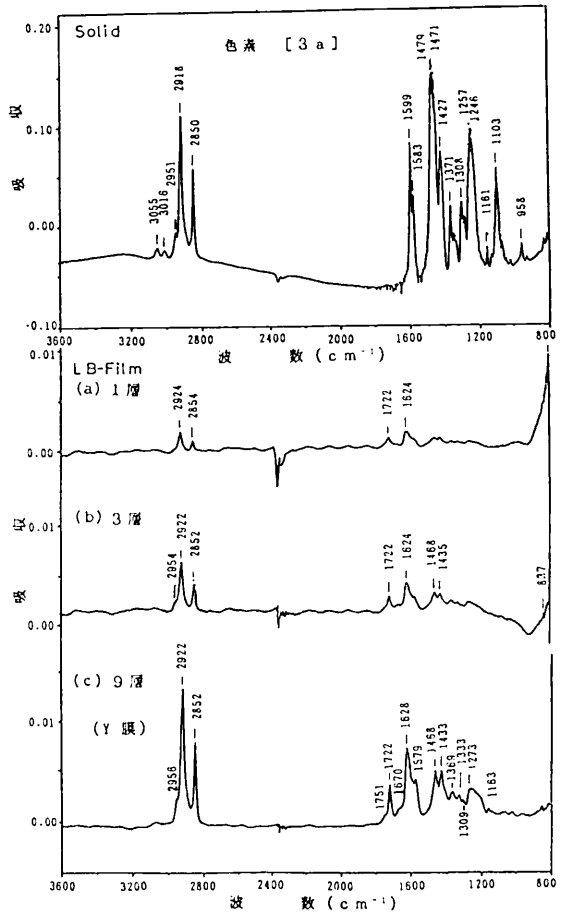


図5 スクアリリウム色素 [3a] LB膜のFT-IRスペクトル
Infrared transmission spectra of amphiphilic squarylium dye [3a] in a powered microcrystalline state (top), and 1-9 monolayer LB films deposited on both sides of CaF₂ substrates (bottom).

積した色素膜の透過スペクトルを示したものである。主な吸収帯として、2956cm⁻¹にCH₂縮重伸縮、2922cm⁻¹にCH₂逆対称伸縮、2852cm⁻¹にCH₂対称伸縮、1468cm⁻¹にCH₂はさみ振動など長鎖炭化水素鎖に基づく吸収がみられる。また、1628~1579cm⁻¹にC=CとC=N伸縮振動、1722cm⁻¹にC=O伸縮振動 (LB膜の場合) など発色閉部に基づく吸収がみられる。これらのうち、1層膜のCH₂対称および逆対称伸縮振動は、無配向結晶のスペクトルに比べて4~6cm⁻¹高波数側にシフトしている。炭化水素鎖が平面ジクサク (全トランス) 構造をとるときには、CH₂逆対称および対称伸縮振動がそれぞれ~2918cm⁻¹、~2848cm⁻¹付近に観測され、ゴーシェ形が含まれてくるとその数に応じて高波数側にシフトすることが知られている^{17,18)}。したがって、9層膜ではシフト幅が小さくなってはいるが、CH₂基は完全に整ったトランスジクサク構造をして

いるとは考えにくく、ゴーシェ形が多少混ざっているものと考えられる。

LB膜のスペクトルには無配向結晶の場合にみられないC=Oの吸収が認められるが、1,3,9層膜でのその相対強度は層数の増加に比例せず(約1:2:5)、累積数の少ない場合に比較的強い。このことから、C=O吸収の出現はおそらく色素分子と基板との間で予想される相互作用に起因しているであろう。

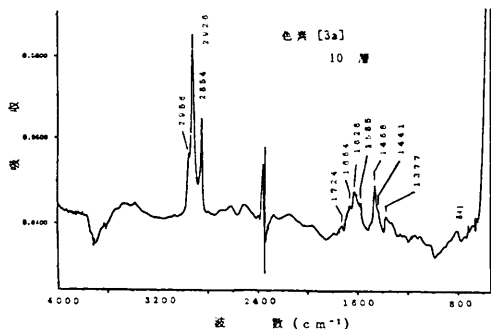


図6 LB膜のRAS/FT-IRスペクトル

Infrared RA spectrum of a 10-monolayer LB film of squarylium dye [3a].

図6は、金蒸着板上に10層累積した色素膜をRAS法で測定したスペクトル図を示す。この場合の2854~2926 cm^{-1} の長鎖炭化水素鎖に基づくピーク強度は、透過スペクトル(図5, 9層)のそれよりも2倍程度大きい。RAS法では一般に膜面に垂直な遷移モーメントをもつ吸収帯が強く観測される¹⁹⁾。もし炭化水素鎖が基板表面に垂直に配置しているのであれば、そのCH₂逆対称や対称伸縮振動はいずれもその遷移モーメントの向きが基板に平行となるので、RAS法では殆ど検出されないはずである^{18),19)}。したがって、これらのバンドが透過スペクトルでよりもRAS法で非常に大きく認められる上の結果は、炭化水素鎖が基板に対して垂直ではなく傾斜していることを示していると言える。また、炭化水素鎖(メチレン鎖)のトランスジグザグ性に関しては前述したように多少の乱れがあるものと推察される。さらに、発色団部に基づく1627 cm^{-1} 付近のピーク強度は透過法の場合と同程度あり、840 cm^{-1} 付近のC-H面外交角振動もさほど強くないことなどから、発色団の長軸も基板に対して平行ではなく傾斜した配向状態をとっているものと考えられる。

(B) X線光電子分光法(XPS)による膜厚の測定

XPSでは高真空中での測定を必要とするが、表面感度が高く、角度変化の測定等から表面に近い層の元素や膜厚・一部配向に関する情報が得られ²⁰⁻²²⁾、観測される光電子強度が膜厚によって一定の割合で減衰することを利用すると基板上の有機層の膜厚測定が可能となる^{21,23)}。こ

こでは、1枚の金板(30x100x0.1mm)上に色素[3a]の単分子膜を2, 4, 6, 8層と階段状に積層し、各々の層から約5 mm角に裁断して得た色素薄膜を、島津製ESCA(励起源MgK α , 1253.6eV)を用いて測定した。ピークの面積を光電子の強度とし、金のAu_{4f}(82.4~93.3eV)ピーク強度の減衰から基板上の色素層の状態を調べた。ESCA測定の数値依存性についての模式図を図7に示しているが、脱出角度を90°~15°の範囲で変化させて測定を行い、各々の角度に対する膜厚 ℓ , 4 ℓ , 6 ℓ , 8

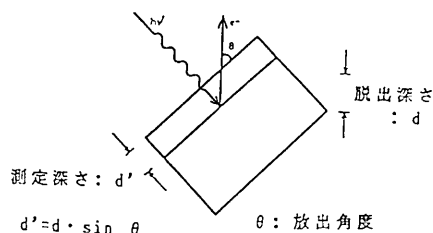


図7 XPS測定における角度依存性の概念図

Angular dependence on XPS (ESCA) measurements.

ℓ (ℓ :層間隔)に対するAu_{4f}の強度比(I_a/I_0)をプロットした。ここで、 I_0 は累積していないときのAu_{4f}の強度、 I_a ($d=2\sim 8\ell$)は各層累積したときのそれぞれのAu_{4f}の強度である。結果を図8に示したが、この図から脱出角度が15°, 30°ではバラツキが生じているが、90°および60°では各点が最小二乗法で処理した直線上にあり、各層がかなり秩序良く累積されているのがわかる。15°や30°でバラツキが大きいのは、表面粗さ、散乱、光電子の屈折、膜厚など角度依存性における要因^{20),22)}の影響をより大きく受けるためであろう。

つぎに、Au_{4f}の光電子の平均自由行程 λ についてステアリン酸カドミウム累積膜で44.7Å (KE 1170eV)²⁰⁾と報告されている値を引用し、図8で最も良好な直線関係を示した脱出角度90°における直線の傾き(-0.664)と次式^{20),21)}

$$I_a = I_0 \exp(-n\ell/\lambda \sin 90^\circ)$$

を利用して累積単分子層の厚み ℓ を算出したところ、 $\ell=29\text{Å}$ と見積られた。この値は、X線回折によって求められている²⁴⁾アラキン酸カドミウム(C₁₉H₃₇COOCd/2)の26.8Åやステアリン酸カドミウム(C₁₇H₃₃COOCd/2)の24Åよりも2~5Å程度大きい値であった。

上の結果および先の赤外分光法による観察結果から、SQ色素[3a]のLB膜は、1層当りの平均厚みが29Åで、かつ炭化水素鎖部、発色団部とも基板に対して垂直でもなく、また平行でもなく傾斜している構造をとっているかなど詳細については、現在検討中である。

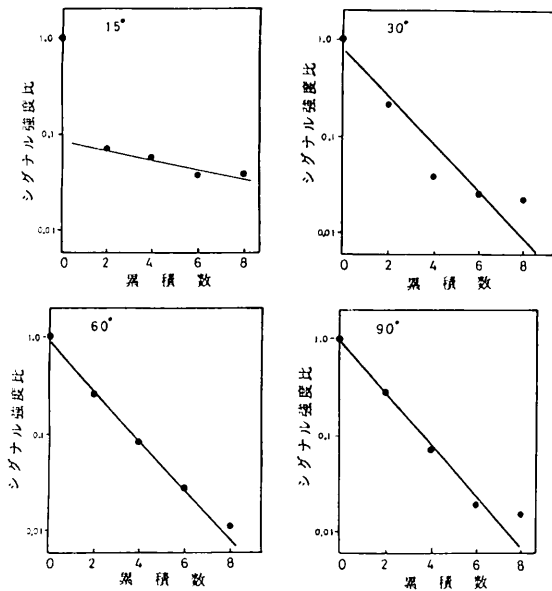


図8 スクアリリウム色素 [3a] LB膜のXPS測定における角度依存性

Dependence of $[I_a/I_0]$ on angle θ for the 2~8 monolayer LB films of [3a] on Au.

4. まとめ

長鎖アルキル基を導入したスクアリリウム系色素を合成し、その水面上に展開した単分子膜を基板上に累積した際の分子配向状態を検討した。

色素合成では、630~670nmに最大吸収波長をもつものと800nm付近の近赤外領域に吸収波長をもつ二種類の色素が生成するが、中間体 [2a] ~ [2c] とスクアリン酸との反応では長波長成分を単離することは難しかった。中間体 [2d] を用いる場合には短波長成分のみが、[2e] からは長波長吸収色素のみが生成した。LB膜実験に用いた [3a~3d] の色素はいずれも水面上で単分子膜を形成し、基板へ累積するとY型の超薄膜を与えた。特に、[3a] からの累積膜の分子配列状態を調べたところ、この両親媒性色素の発色団部と疎水部はともに基板に平行または垂直に配置しているのではなく、それぞれある角度をもって付着しているとの結論を得た。このような分子配向の制御された色素超薄膜は、無配向の材料に見られなかった新規な機能を発現することが期待できるので、今後は他の色素分子の配向状態の解明や色素会合体を含んだ膜の作製を検討するとともに、新しい機能を見出し、分子エレクトロニクス関連機器等への応用を図って行きたいと考えている。

最後に、FT-IRの測定をお願いした関西学院大学尾崎幸洋助教教授に、またLB膜の作製にご協力を頂いた大阪工業大学学生竹岡真一君に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) H.E.Sprenger and W.Ziegenbein, *Angew.Chem.*, **79**, 581 (1967)
- 2) K.Y.Law and F.C.Bailey, *Dyes and Pigments*, **9**, 85 (1988)
- 3) N.Kuramoto, K.Natsukawa and K.Asao, *Dyes and Pigments*, **11**, 21 (1989)
- 4) K.Y.Law, S.Kaplan and R.K.Crandall, *Dyes and Pigments*, **9**, 187 (1988)
- 5) V.P.Jipson and C.R.Jones, *J.Vac.Sci.Technol.*, **18**, 105 (1981)
- 6) 蔵本暢浩, 夏川一輝, 望月秀晃, 磯見 晃, 田村 徹, 日本特許公開, 昭63-37992
- 7) 尾沢鉄夫, 前田修一, 黒瀬 裕, 日本特許公開, 昭62-138459
- 8) V.Y.Merritt and H.J.Hovel, *Appl.Phys.Lett.*, **29**, 414 (1976)
- 9) 田中基雄, 関口辰夫, 川端康治郎, 中村貴義, 萬田 栄一郎, 日化誌, (1987) 714
- 10) Y.Kawabata, T.Sekiguchi et al., *Thin Solid Films*, **133**, 175 (1985)
- 11) M.Tanaka, T.Sekiguchi et al., *Thin Solid Films*, **160**, 299 (1988)
- 12) S.Kim, M.Furuki, T.Pu, H.Nakahara and K.Fukuda., *Thin Solid Films*, **159**, 337 (1988); *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 1201 (1987)
- 13) 古木 真, 金 石, 夫 龍淳, 中原弘雄, 福田清成, 日化誌, (1990) 1121
- 14) J.Sonderman, *Liebigs Ann.Chem.*, **749**, 183 (1971)
- 15) 例えば, 入山啓治 著, LB膜の分子デザイン, 日本表面科学会編, 共立出版, p.24, (1988)
- 16) 川端康治郎, 日化誌, (1990) 1087
- 17) Y.Koyama, M.Yanagishita, S.Toda and T.Matsuo, *J.Colloid Interface Sci.*, **61**, 438 (1977)
- 18) 尾崎幸洋, 化学工業, **40**, 732 (1989)
- 19) 田隅三生著, FT-IRの基礎と実際, p.92, 東京化学同人 (1986)
- 20) 藤井岳直, 田辺道徳, 島津評論, **47** [No.1], 89 (1990)
- 21) D.T.Clark and Y.C.T.Fok, *J.Electron Spectroscopy Related Phenomena*, **22**, 173 (1981)
- 22) 多留康智, 高岡 京, 小林光一, 高砂子昌久, 色材, **63**, 330 (1990)
- 23) 石谷 炯, 石田英之, 中山陽一, 笹沼裕二, 日化誌, (1990) 1096
- 24) A.Matsuda, M.Sugi, T.Fukui, S.Iijima, M.Miyahara and Y.Otsubo, *J.Appl.Phys.*, **48**, 771 (1977)