— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (7), p. 1001~1010)

© 1988 The Chemical Society of Japan

アゾベンゼン構造を含む両親媒性化合物の単分子膜および
累積膜中における分子配列と光異性化反応

(1987年11月26日受理)

中原 弘雄*・福田 清成・下村 政嗣**・国武 豊喜***

アゾベンゼン構造を含む両親媒性化合物 (C_nAzoC_mX) を用いて, アルキル鎖の炭素数 n, m と極性基 X を変えて水面上単分子膜の表面圧-面積曲線から膜中における分子配列におよぼす化学構造の影響を調べるとともに, Langmuir-Blodgett 法により累積分子膜を形成し, 紫外可視および赤外スペクトルの挙動から LB 膜中における発色団の配列状態について考察した。X = -COOH, -NHCH₂CH₂NH₂ の場合, これらの分子はきわめて安定な凝縮単分子膜を形成し, 単分子膜および LB 膜中でアゾベンゼン部の長軸を垂直に近く配向し, たがいに密に充填している。極性基が第四級アンモニウム塩の場合, 膜中における分子の配列状態は温度, 表面圧あるいは下相水の組成によって大きく影響を受け, 分子長軸がかなり傾いた配向をとる場合もある。さらに膜中における光異性化反応を検討した結果, 分子面積の増大をとまなう *trans*→*cis* 反応は抑制され, *cis*→*trans* 反応が優先的に生ずることがわかった。とくに水面上単分子膜中における光異性化反応を表面圧の変化から調べたところ, 面積の余裕のある膨脹膜では照射光の波長を変えると可逆的に異性化反応が起こるのに対し, 密に詰まった凝縮膜では *cis*→*trans* 反応が選択的に進むことを見いだした。

1 緒 言

両親媒性色素を用いて, 発色団相互の距離や配向が制御された有機薄膜を形成することは, 生体膜モデルとなるだけでなく, 光情報変換機能素子を構築する上で重要である。国武, 下村らはアゾベンゼン構造を含む両親媒性化合物について, アルキル鎖の数や炭化水素鎖中における発色団の位置および極性基の種類により水中で分子分散, ミセル, 二分子膜, 水和結晶など様々な分子集合系を形成し, 相転移や吸収スペクトルの変化と高次構造との関係を検討してきた¹⁾²⁾。また福田, 中原らは数種の(ステアロイルアミノ)アゾベンゼン誘導体について, 長鎖置換基の数や位置の相違により水面上単分子膜および固体板上の累積分子膜中で発色団の様々な配列状態を実現し, それらの分光学的性質について明らかにしてきた³⁾⁴⁾。

本研究では極性基の構造やアルキル鎖の長さおよび炭化水素鎖中のアゾベンゼン部の位置を変えた両親媒性化合物を用いて, 水面上の単分子膜中における分子の配向・充填状態を表面圧-面積

曲線から検討するとともに, Langmuir-Blodgett 法により固体板上に累積分子膜を形成し, その紫外可視および赤外スペクトルの挙動から LB 膜中における発色団の配列状態について考察した。さらに, これらのアゾベンゼン誘導体の *trans*-および *cis*-異性体の水面上単分子膜の性質を比較するとともに, 単分子膜および LB 膜中における光異性化反応の挙動を分子の配列状態との関係から明らかにした。

2 実 験

用いた長鎖アゾベンゼン誘導体はすでに報告した方法により合成した^{5)~8)}。それらを極性基の種類および炭化水素鎖の長さにより分類して, 略号とともに表1に示す。いずれも薄層クロマトグラフィーにより純度を調べ, 元素分析および NMR などの分光学的手法により構造を確認した。

クロロホルムまたはベンゼン溶液から蒸留水表面上に単分子膜として展開し, Lauda 表面膜てんびん(浮子型)により表面圧-面積曲線を測定した。累積分子膜は通常の Langmuir-Blodgett 法により, あらかじめステアリン酸鉄(III)(東京化成, ベンゼンから再結晶, mp 96°C)で疎水化処理した石英板またはフッ化カ

埼玉大学理学部化学科, 338 浦和市下大久保

** 東京農工大学工学部工業化学科, 184 小金井市中町

*** 九州大学工学部合成化学科, 812 福岡市東区箱崎

1) 日本化学会編, 国武豊喜, “化学総説誌 No. 40 分子集合体” 学会出版センター (1983) pp. 122~134.

2) M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 1134(1983).3) H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 530(1983).4) K. Fukuda, H. Nakahara, *ibid.*, **98**, 555(1984).5) T. Kunitake, H. Ihara, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6070(1983).6) T. Kunitake, Y. Okahata, S. Tawaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 190(1985).

7) 国武豊喜, 下村政嗣, 飯田和利, 岡田恵雄, 加納航治, 小川慎一郎, 日化, 1983, 893.

8) M. Shimomura, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1757(1982).

Table 1 Amphiphilic azobenzene derivatives used in this work and their abbreviation

1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$	$\begin{cases} \text{C}_8\text{-Azo-C}_3\text{-COOH} \\ \text{C}_8\text{-Azo-C}_{10}\text{-COOH} \\ \text{C}_{12}\text{-Azo-C}_{10}\text{-COOH} \end{cases}$
2. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$	$\text{C}_{12}\text{-Azo-C}_{10}\text{-OH}$
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\begin{cases} \text{C}_6\text{-Azo-C}_{10}\text{-N-NH}_2 \\ \text{C}_{12}\text{-Azo-C}_{10}\text{-N-NH}_2 \\ \text{C}_{12}\text{-Azo-C}_4\text{-N-NH}_2 \end{cases}$
4. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{cases} \text{C}_6\text{-Azo-C}_{10}\text{-N}^+\text{-OH} \\ \text{C}_8\text{-Azo-C}_{10}\text{-N}^+\text{-OH} \\ \text{C}_{10}\text{-Azo-C}_5\text{-N}^+\text{-OH} \\ \text{C}_{12}\text{-Azo-C}_5\text{-N}^+\text{-OH} \\ \text{C}_{12}\text{-Azo-C}_{10}\text{-N}^+\text{-OH} \end{cases}$
5. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$	$\begin{cases} \text{C}_8\text{-N}^+\text{-C}_2\text{-Azo-C}_6 \\ \text{C}_{18}\text{-N}^+\text{-C}_4\text{-Azo-C}_6 \\ \text{C}_{18}\text{-N}^+\text{-C}_6\text{-Azo-C}_6 \end{cases}$

ルシウム板の上に形成した。LB 膜の可視紫外および赤外スペクトルの測定にはそれぞれ日立自記分光光度計 (340 型) および日本電子 FT-IR 分光光度計 (JIR-100 型) を用いた。

ベンゼン溶液あるいは膜中での長鎖アゾベンゼン誘導体の光異性化反応は 500 W Xe ランプ (ウシオ電機 UHL 500 D) にフィルター (UV-D 35, C-50 S) を組み合わせて、366 nm 付近の光または 460 nm より長波長の可視光を照射して行なった。

3 結果と考察

3.1 表面圧-面積曲線

(a) $\text{C}_n\text{AzoC}_m\text{COOH}$

$[n, m]$ を $[8, 3]$, $[8, 10]$, $[12, 10]$ と変えた試料について $10\sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した水面上単分子膜の表面圧-面積曲線を図 1. a~c に示す。極性末端基がカルボキシル基の場合、いずれも安定な凝縮単分子膜を形成する。アゾベンゼン環と極性基の間の炭化水素鎖が短い ($m=3$) のとき、分子占有面積が $34\sim 41\text{ \AA}^2$ 付近から最初の凝縮膜を形成し、さらに圧縮すると約 $25\text{ \AA}^2$ /分子の転移点を経て第二の凝縮膜が得られる。崩壊圧は 10°C では 64 mN/m であるが、高温ではいちじるしく低下し 40°C では 43 mN/m となる。*trans*-アゾベンゼン結晶の X 線解析の結果⁹⁾を適用すると発色団の大きさは $13.6\times 7.0\times 3.6\text{ \AA}$ と見積ることができるから、最初の凝縮相ではアゾベンゼン環の短軸、長軸ともにかなり傾いて密に充填しているが、第二の凝縮相では短軸は水平に、長軸は垂直に近く配向していると考えられる。スペーサーの炭化水素鎖が長く ($m=10$) になると、やや広い分子占有面積 $40\sim 45\text{ \AA}^2$ から凝縮膜を形成し、 $35\text{ \AA}^2$ 付近に転移点がみられる場合もあるが、 $m=3$ で観測された第二の凝縮相は現われず、 $50\sim 65\text{ mN/m}$ で単分子膜は崩壊する。その極限面積は $32\sim 35\text{ \AA}^2$ であるから、アゾベンゼン環は短軸を水平に、長軸が法線から 20 度余り傾いた配向をとっていると推定される。末端アルキル鎖が $n=12$ と長くなると転移点はより明瞭になり、また崩壊圧も $65\sim 70\text{ mN/m}$ と高くなるが、アゾベンゼン環を含む分子の配列状態に関しては $[n=8, m=10]$ とほぼ同様と考えられる。

Fig. 1 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $\text{C}_n\text{AzoC}_m\text{COOH}$: a. $[n=8, m=3]$, b. $[n=8, m=10]$, c. $[n=12, m=10]$.

9) C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21, 146(1966).

Fig. 2 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $C_n\text{Azo}C_m\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: a. $[n=12, m=10]$, b. $[n=12, m=4]$, c. $[n=6, m=10]$

(b) $C_n\text{Azo}C_m\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

極性末端基がジアミンから導かれた基の場合の表面圧-面積曲線を図 2. a~c に示す。末端がカルボキシル基の場合と比較すると、分子占有面積がやや大きい $55 \text{ \AA}^2$ 付近から最初の凝縮膜を形成し、スペーサー炭化水素鎖が短い $m=4$ では $25 \text{ \AA}^2$ 付近に、長い $m=10$ では $30\sim 35 \text{ \AA}^2$ に転移点が観測され、さらに圧縮すると前者では約 $25 \text{ \AA}^2$ 、後者では $28\sim 32 \text{ \AA}^2$ の極限面積をもつ第二の凝縮膜を与える。極性基がカルボン酸よりもジアミン構造の場合の方が崩壊圧は高く、単分子膜は安定化しているが、分子配列に関しては末端およびスペーサー炭化水素鎖の長さ $[n, m]$ の影響も含めて総じて (a) の場合と類似の挙動をとっていることがわかる。

(c) $C_n\text{Azo}C_m\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} [\text{Br}^-]$

極性基が解離性の第四級アンモニオ基の場合、水分散系で二分子膜構造をとり、アルキル鎖の数や炭化水素鎖の長さにより相転移・相分離など膜の物理化学的性質と膜集合系の高次形態が明らかにされてきた。

この場合、水に対する溶解性があるためやや再現性に欠ける傾向があるが、炭素数 $[n, m]$ が異なる $[6, 10]$, $[8, 10]$, $[12, 10]$ $[12, 5]$ について注意深く測定して得られた表面圧-面積曲線を図 3. a~d に示す。極性基がジアミン構造の場合 (図 2) と比較して、低圧領域で膜はいちじるしく膨脹し、崩壊圧も低下し、単分子膜は不安定になる。 $[6, 10]$ の単分子膜では 5 mN/m 以下に転移点がみられ、極限面積は高温で約 $25 \text{ \AA}^2$ 、低温で $40 \text{ \AA}^2$ であることから、前者ではアゾベンゼン部の長軸を膜面と垂直に、後者では法線から約 25 度傾いた分子配列が推定される。末端アルキル鎖長 n が $8, 12$ と長くなると、 $150\sim 170 \text{ \AA}^2$ と広い分子占有面積から圧力がではじめ、広い膨脹膜領域を経て約 $50 \text{ \AA}^2$ の極限面積を与

える凝縮膜を形成する。そこでは分子長軸が法線から約 30 度傾いていると考えられる。一方、スペーサー炭化水素鎖が短い $m=5$ の場合、低圧の膨脹膜領域は低い温度でのみ特異的に現われ、 $[12, 5]$ では 10 mN/m 以上の凝縮膜の極限面積は温度が上昇すると 43 から $54 \text{ \AA}^2$ に増加する。これから分子長軸が膜面となす角度が温度とともに小さくなっていることが示唆される。アゾベンゼン部の短軸がかなり立っているとすれば、分子長軸は膜面から約 30 度の角度で配向していることになり、 $C_{12}\text{Azo}C_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} [\text{Br}^-]$ 単結晶の解析結果¹⁰⁾とよく対応している。

さらにアルキル鎖長の短い $[10, 5]$ の単分子膜について、蒸留水および $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 水溶液の上に展開して測定した表面圧-面積曲線をそれぞれ図 4 a, b に示す。蒸留水面上では、高温で凝縮膜の極限面積が約 $20 \text{ \AA}^2$ となり、 20°C 以下におけるそのほぼ半分であり、一部水中に溶解したが、界面で二分子膜構造を形成している可能性もあるであろう。しかしながら、下相水に $0.01\sim 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の NaCl を添加すると表面圧-面積曲線は膜のいちじるしい膨脹を示し、 $70\sim 90 \text{ \AA}^2$ の領域に相転移がみられるとともに、いずれの温度においても安定な凝縮膜を形成する。その極限面積は約 $70 \text{ \AA}^2$ であるから、アゾベンゼン部の短軸を水平に、分子長軸を膜面から 40 度くらい傾けて配向していると考えられる。

(d) $C_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2C_m\text{Azo}C_8 [\text{Br}^-]$

極性の第四級アンモニウム塩構造がオクタデシル基 ($n=18$) とアルコキシアゾベンゼンに挟まれて分子の中ほどにある場合の表面圧-面積曲線を図 5 a~c に示す。 $140\sim 170 \text{ \AA}^2$ の広い分子占

10) K. Okuyama, H. Watanabe, M. Shimomura, K. Hirabayashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, N. Yasuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3351 (1986).

Fig. 3 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $\text{C}_n\text{AzoC}_m\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} [\text{Br}^-]$: a. $[n=6, m=10]$, b. $[n=8, m=10]$, c. $[n=12, m=10]$, d. $[n=12, m=5]$

Fig. 4 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $\text{C}_{10}\text{AzoC}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} [\text{Br}^-]$, spread on the distilled water (a) and on the $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl aqueous subphase (b)

Fig. 5 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $C_nN^+(CH_3)_2C_mAzOC_6[Br^-]$:
a. $[n=18, m=2]$, b. $[n=18, m=4]$, c. $[n=18, m=6]$

有面積から圧力がではじめ、 m が大きくなるほど膜が膨脹する傾向がある。いずれにしても $90 \sim 100 \text{ \AA}^2$ 付近の転移点を経由して凝縮膜を形成し、それらの極限面積は $80 \sim 100 \text{ \AA}^2$ といちじるしく大きい。これから第四級アンモニウム構造部分を水に接してオクタデシル基とアルコキシアゾベンゼンがU字型に配列し、両置換基ともかなり傾いて配向していることが示唆される。

(e) C_nAzOC_mOH

極性末端がヒドロキシル基で炭化水素鎖も比較的長い $n=12$, $m=10$ の場合の表面圧-面積曲線を図 6 に示す。 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲できわめて安定な凝縮膜を与えるが、その極限面積は約 $20 \text{ \AA}^2$ といちじるしく小さい。温度によらず、ほぼ同じ等温曲線が得られることから膜物質の下相水への溶解は少ないと考えられるから、この小さな極限面積は気/水界面で二分子膜構造をとるなど、水面展開時にすでに分子自身の特異な高次形態をとることに基づく挙動ではないかと思われるが、詳細は今後の検討課題である。

3.2 累積分子膜の紫外・可視および赤外スペクトル

つぎにアゾベンゼン環を含む両親媒性化合物の単分子膜を石英板またはフッ化カルシウム板の上に移しとり、累積分子膜の電子スペクトルを溶液のそれと比較し、各吸収帯の相対強度の変化とスペクトルシフトから膜中における発色団の配列状態について検討した。

$3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CdCl_2 と $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KHCO_3 を含む水面上に $C_8AzOC_{10}COOH$ を単分子膜として展開し、LB 法によりカドミウム塩として 30 mN/m の表面圧で石英板上に、疎水基と親水基を交互に向い合わせた Y 型累積膜 (40 層) が得られた。その基板を 30° 傾けて測定した偏光電子スペクトルを溶液のそれと比較して図 7 a に示す。アゾベンゼン部の長軸に沿った電子遷移モーメントに帰属される溶液の 360 nm の吸収帯が膜では 301 nm と約 5440 cm^{-1} だけ短波長側にシフトしており、一方、溶液の 242 nm はベンゼン環に局在化した $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属さ

Fig. 6 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of $C_{12}AzOC_{10}OH$

れ¹¹⁾、膜では 254 と 260 nm に約 $1950 \sim 2860 \text{ cm}^{-1}$ だけ長波長側にシフトしている。このスペクトル挙動を分子の配列状態と関連づけて考察するために、近似として分子間の strong coupling を仮定し、Kasha らの分子励起子モデルに基づく考えを適用してみた¹²⁾。すなわち、 N 個の分子からなる集合体の場合に双極子-双極子相互作用のみを考えると、許容遷移では孤立分子の吸収帯

11) D. L. Beveridge, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1948(1966).

Fig. 7 a. Polarized electronic spectra for the LB film (40 layers) of $C_8AzoC_{10}COOH[Cd]$ with s-polarized ($A_{\perp}$) and p-polarized ($A_{\parallel}$) lights at the 30° incidence, as compared with the solution spectrum
 b. Electronic absorption spectra for the LB film of $C_8AzoC_{10}COOH[Cd]$ before (solid line) and after annealing at $180^\circ C$ (dash-dotted line), together with the solution spectrum
 c. Schematic illustration for the molecular orientation of $C_8AzoC_{10}COOH$ in the LB film

からのシフト (cm^{-1}) は次式で表わされる。

$$\Delta\nu = \frac{2}{hc} \left(\frac{N-1}{N} \right) \frac{\mu^2}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta)$$

ここで、 h は Planck 定数、 c は光速、 r は分子間距離であり、また μ は遷移モーメントで溶液の振動子強度から求められる。 θ は分子中心を結ぶ線と遷移モーメントのなす傾斜角であり、この式から $\theta > 54^\circ 44'$ ではブルーシフト、 $\theta < 54^\circ 44'$ ではレッドシフトが期待される。溶液の 360 と 242 nm の吸収帯について遷移モーメント μ を求めるとそれぞれ 8.07×10^{-18} 、 2.93×10^{-18} e.s.u.cm であり、膜中で発色団が密に充填しているとき $r = 4.5 \text{ \AA}$ と近似すると、上記スペクトルシフトから配向角を見積ると、それぞれ $\theta = 73^\circ$ 、 $\theta' = 47 \sim 49^\circ$ と求められる。こうして得られた膜中における分子の配列状態を模式的に図 7c に示す。一方、 30° 入射における LB 膜の偏光スペクトルにおいて 301 nm の吸収強度は p 偏光 (電気ベクトルが入射面に平行) の方が S 偏光 (電気ベクトルが入射面に垂直) より大きく、逆に短波長側の吸収強度は S 偏光の方が大きい。またこの二つの吸収帯の相対強度が溶液の場合と比較して逆転している。これらの結果からも LB 膜中における上記の分子配向が支持された。

さらにこの LB 膜を熱処理したときの電子スペクトルの変化を調べた結果、 $80^\circ C$ ではほとんど変化がみられず、 $120^\circ C$ 付近から少し変化する。 $180^\circ C$ で 30 分間熱処理したスペクトルを図 7b に一点鎖線で示す。熱処理前とくらべて長波長側の吸収帯は 301 から 310 nm にレッドシフトするとともに相対強度が増加し、溶液のスペクトルに近づいた。これは熱処理により発色団間の距離がやや大きくなるか、その長軸の膜面に対する角度が若干小さく

なったためと考えられる。

一方、フッ化カルシウム板に前に述べた同じ条件で累積した $(C_8AzoC_{10}COO)_2Cd$ の膜 (500 層) について、垂直入射と 45° 入射で測定した赤外スペクトルを図 8 に示す。各吸収帯の帰属を行なうと 2870 と 2720 cm^{-1} は CH_2 伸縮振動、 1604 cm^{-1} はベンゼン環、 1590 cm^{-1} はアゾベンゼンの長軸方向に沿った環の面内伸縮振動 A_{1g} ¹³⁾、 1540 cm^{-1} 付近はカルボキシレートイオン、 1465 cm^{-1} は CH_2 はさみ振動、 1450 cm^{-1} はアゾベンゼンの短軸方向 B_{1g} ¹³⁾、 1400 cm^{-1} は $N=N$ 伸縮振動¹⁴⁾、 1248 cm^{-1} はエーテルの $C-O-C$ 伸縮振動、 1105 cm^{-1} は $C-N$ 伸縮振動である。垂直入射にくらべて 45° 入射で強度が増大する吸収帯の場合、その遷移モーメントはどちらかといえば膜面に垂直に、逆の場合、水平に近い配向をとっていると考えられる。 CH_2 の伸縮およびはさみ振動の遷移モーメントは膜面に平行に、すなわち炭化水素鎖はほぼ垂直に配向している。またアゾベンゼン環の面内伸縮振動についてみると、 A_{1g} の吸収強度が 45° 入射で増大していることから発色団の長軸は膜面に対して立っていると考えられる。赤外スペクトルの結果も図 7c に示した分子配向を支持している。

一方、蒸留水面上の $C_{12}AzoC_{10}OH$ および $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $KHCO_3$ 水溶液の上に展開した $C_{12}AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$ の単分子膜を表面圧 30 mN/m で累積した Y 型 LB 膜 (40 層) の電子スペクトルを溶液のそれと比較して図 9a, b に示す。各吸収帯のスペクトルシフトおよび相対強度の変化などは $C_8AzoC_{10}COOH$ の場合とほぼ類似のスペクトル挙動がみられることから、

12) E. G. McRae, M. Kasha, "Physical Processes in Radiation Biology", L. G. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg, Ed., Academic Press, New York (1964) p. 23.

13) R. Kubler, W. Lüttke, S. Weckherlin, Z. Elektrochem., 64, 650 (1960).

14) P. Bassignana, C. Cogrossi, Tetrahedron, 20, 2361 (1964).

Fig. 8 Infrared spectra for the LB film (500 layers) of $C_8AzoC_{10}COOH$ [Cd] at the normal (solid line) and the 45° (dashed line) incidences

Fig. 9 Electronic absorption spectra for the LB films (40 layers) of $C_{12}AzoC_{10}OH$ (a) and $C_{12}AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$ (b), before (solid lines) and after annealing at $80^\circ C$ (dash-dotted lines), together with the solution spectra (dotted lines)

$C_{12}AzoC_{10}OH$ および $C_{12}AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$ の LB 膜中における発色団の配向に関しては $C_8AzoC_{10}COOH$ のそれと同様と考えられる。これらの LB 膜を $80^\circ C$ で 30 分間熱処理すると長波長側の吸収帯は消失し、 350 nm 付近にわずかに痕跡をとどめるのみであり、紫外部の吸収帯は吸光度が減少するとともに短波長シフトして溶液のそれに近くなる。すなわち、この両者の LB 膜は熱処理により発色団の配列状態がかなり乱れたものと思われる。

つぎに $0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 水溶液の上に展開した $C_8AzoC_{10}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ [Br $^-$] の単分子膜は 30 mN/m で LB 法により水をはさみながら Y 型膜 (40 層) として累積され、その電

Fig. 10 Electronic absorption spectra for the LB films (40 layers) of $C_8AzoC_{10}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ [Br $^-$] (solid line), and those after swelling in H_2O (dashed line) and annealing at $180^\circ C$ (dash-dotted line), compared with the solution spectrum (dotted line)

子スペクトルを溶液のそれと比較すると (図 10), スペクトルシフトおよび相対強度の変化は $C_8AzoC_{10}COOH$ と類似の挙動をとることから、やはり図 7c と同様の分子配向が考えられる。累積後、残留水分が蒸発すると膜表面に NaCl の微結晶が析出してくるので、水中に数分間浸して洗うとスペクトルはいちじるしく変わり、吸光度が減少するだけでなく、 303 nm の吸収帯が 340 nm に長波長シフトする。これをさらに $180^\circ C$ で 30 分間熱処理すると 340 nm の吸光度が増大する。すなわち、NaCl 水溶液上の $C_8AzoC_{10}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ [Br $^-$] 単分子膜を累積すると、発色団の長軸を垂直に近く配向し、密に充填した LB 膜が得られるが、まず水洗すると分子のパッキングが緩み、さらに加熱処理すると発色団の配向がランダムになるのであろう。

3.3 界面膜中における光異性化反応

C_nAzoC_mCOOH の *trans*-体のエタノール溶液に 366 nm の光を $1\sim 10$ 分間照射すると、 356 nm の吸収強度は減少し、 320

Fig. 11 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of *trans*-(solid lines) and *cis*-(dotted lines) isomers with C_8AzoC_3COOH , $C_8AzoC_{10}COOH$ and $C_{12}AzoC_{10}COOH$, at $20^\circ C$

Fig. 12 Electronic absorption spectra for the LB films (40 layers) of *trans* (—) and *cis* (---) $C_8AzoC_3COOH[Cd]$, compared with those solution spectra

Those after UV irradiation to the LB film of *cis*-compound (----) and further visible-ray irradiation (-----)

nm に短波長シフトするとともに、445 nm の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収強度が若干増大し、シス化が進んだことがわかり、定常状態に達する。 C_8AzoC_3COOH , $C_8AzoC_{10}COOH$, $C_{12}AzoC_{10}COOH$ のベンゼン溶液に 366 nm の光照射を 15 分間行なうと類似のスペクトル変化がみられ、以下本論文ではこれを *cis*-体とした。各 *cis*-体の溶液から $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $CdCl_2$ と $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $KHCO_3$ を含む水溶液の上に、暗所で速やかに単分子膜に展開して測定した表面圧-面積曲線を *trans*-体のそれと比較してそれぞれ図 11 a~c に示す。いずれも *cis*-体の膜は *trans*-体にくらべて

膨張し、崩壊圧が低くなるが、とくにスペーサー炭化水素鎖が短い $m=3$ の場合に顕著である。これは *trans*-アゾベンゼン誘導体では発色団が平面構造をとり密に詰まっているのに対し、*cis*-体では二つのベンゼン環平面がねじれた立体配座をとることから理解される。

これらの LB 膜中における光異性化反応を検討するために、一例として $C_8AzoC_3COOH(Cd \text{ 塩})$ の *trans*-および *cis*-体の単分子膜を 10 mN/m で Y 膜として 40 層累積し、それらの電子スペクトルを溶液のそれと比較して図 12 に示す。紫外部の吸収帯に

Fig. 13 Surface pressure-area isotherms for the monolayers of *trans* (solid line) and *cis* (dashed line) isomers with $C_6AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$

は *trans*-体と *cis*-体で顕著な差は認められないが、380 nm 付近の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯が *cis*-体の膜で観測される。溶液中では可逆的な *trans*→*cis* 光異性化反応が起こるが、発色団が密に配列した *trans*-体の膜に光照射しても何らのスペクトル変化はなく、*trans*→*cis* 異性化反応は認められないが、*cis*-体の膜に 366 nm の光を 5 分間照射すると 380 nm の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯の強度がさらに増大した。これは *cis*-体溶液から LB 膜を形成する実験操作中に熱により一部 *trans*-体へ戻ったものが、光照射によりシス化したものと考えられる。この *cis*-体の膜に 460 nm より長波長の可視光を 5 分間照射すると 380 nm の吸収帯は減少し、完全には消失しないが、*cis*→*trans* 光異性化反応が起ったことがわかる。一方、*trans*-および *cis*- $C_6AzoC_9COOH(Cd)$ の水面上単分子膜に 10 mN/m の表面圧下で 30 分間光照射したが、膜面積および表面圧の変化は認められなかった。しかしながら、光照射後の単分子膜をかき集めて電子スペクトルを測定した結果、LB 膜の場合と同様に *trans*→*cis* 異性化反応は抑制され、*cis*→*trans* 反応が優先的に生じていることがわかった。

つぎに水面上単分子膜中での光異性化反応を表面圧の変化から観測したが、多くの化合物については十分な圧力変化は見いだされなかった。その中で比較的顕著な圧力変化を示した例として、 $C_6AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$ の単分子膜中における光異性化反応について述べる。*trans*- $C_6AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$ のベンゼン溶液に 366 nm の光を 30 分間照射して得た *cis*-体の蒸留水表面上単分子膜の表面圧-面積曲線を *trans*-体のそれと比較して図 13 に示す。この場合も *cis*-体になると膜はいちじるしく膨張し、転移点は 11 mN/m から 8 mN/m に下がり、30 mN/m 以下で膜は崩壊する。*trans*-体の単分子膜を 5 mN/m に圧縮し、366 nm の光照射を行なうと表面圧は 6 mN/m 近くまで上昇する。30 分照射後にかき集めて測定した電子スペクトルを図 14 に示す。*trans*-体の膜にくらべて 450 nm の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収強度が増加しているから *trans*→*cis* 異性化反応が進行したことがわかる。30 分後に照射光の波長を 460 nm より長波長の可視光に換えると表面圧は 3 mN/m くらいまで低下する。図 13 に示した表面

Fig. 14 Electronic absorption spectra for the scraped films before (solid line) and after (dashed or dash-dotted lines) UV irradiation to the monolayer of *trans*- $C_6AzoC_{10}NHCH_2CH_2NH_2$, at 5 or 18 mN/m

Change in the surface pressure with the UV or visible-ray irradiation to the above monolayer at 5 or 18 mN/m in the inset

圧-面積曲線の比較から、表面圧の低下は *cis*→*trans* 異性化反応に基づくと考えられる。460 nm 以上の光を 30 分照射後、ふたたび 366 nm の光を照射すると表面圧の増加から *trans*→*cis* 反応が認められた。すなわち、5 mN/m の単分子膜中では可逆的な光異性化反応が可能である。一方、*trans*-体の単分子膜を比較的高い 18 mN/m の表面圧まで圧縮し、366 nm の光を照射しても圧力変化はほとんどみられなかった。30 分照射後にかき集めて測定した電子スペクトルにおいても、450 nm の吸収帯の増加はきわめてわずかであった。これは分子が密に充填した高い表面圧では単分子膜中で *trans*→*cis* 光異性化反応が抑制されることを示している。このように単分子膜中では表面圧により分子の配列状態を容易に変えることができ、それによって膜中での光異性化反応が制御できることがわかった。

4 結 論

アルキル鎖の炭素数 n , m と極性基 X の異なるアゾベンゼン構造を含む両親媒性化合物、 C_nAzoC_mX について、水面上単分子膜の表面圧-面積曲線、LB 膜の紫外可視および赤外スペクトルの挙動から、界面膜中における発色団の配列状態について考察した。 $X = -COOH$, $-NHCH_2CH_2NH_2$ の場合にはきわめて安定な凝縮単分子膜を形成し、アゾベンゼン部の長軸は垂直に近く配向し、たがいに密に充填していることがわかった。極性基が第四級アンモニオ基の場合、膜中における分子配列は温度、表面圧、下相水の組成などにより大きく影響を受け、たとえば $C_{12}AzoC_5N^+ \sim OH[Br^-]$ では分子長軸がかなり傾いている。

一般に *trans*-アゾベンゼン誘導体にくらべて *cis*-誘導体の単分子膜はいちじるしく膨張し、崩壊圧が低下する。膜中における光異性化反応を検討した結果、分子が密に配列した *trans*-体に光照

射しても反応は進行せず, *cis*→*trans* 反応が選択的に起こることがわかった。とくに, 水面上単分子膜では表面圧により分子の配列状態を変えると反応の可逆性が制御できることを見いだした。これは光情報変換機能をもつ有機薄膜を開発する上で有益な知見

と考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(特定研究(1)有機薄膜)の援助によった。ここに, 感謝の意を表する。

(昭和60年10月, 日本化学会第51秋季年会で一部発表)

Molecular Arrangements and Photoisomerization of Amphiphilic Azobenzene Derivatives in Mono- and Multilayers

Hiroo NAKAHARA*, Kiyoshige FUKUDA, Masatsugu SHIMOMURA**
and Toyoki KUNITAKE***

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University;
Shimo-okubo, Urawa-shi 338 Japan*

** *Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Agriculture
and Technology; Koganei-shi 184 Japan*

*** *Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu
University; Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan*

For long-chain azobenzene derivatives containing different polar head groups and the chromophore in various positions of normal hydrocarbon chain ($C_n\text{Azo}C_mX$, n and m : carbon numbers of the chains, X : polar group), the monolayer characteristics in the surface pressure-area isotherms and spectroscopic behaviors in the UV, visible and IR spectra of LB films have been studied to clarify the molecular arrangements in the films and their correlation with molecular structures and temperature. In the case of $X = -\text{COOH}$ and $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, stable condensed monolayers are formed and the azobenzene chromophores are closely packed with the long axis oriented almost vertically in the films. For $X = -\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, the molecular orientation and packing are significantly dependent on the carbon numbers [n , m], temperature, surface pressure and the composition of the aqueous subphase. For example, the compounds of [6,10] and [12,5] give expanded monolayers at lower temperatures and the molecular long axes tend to incline. In addition, photoisomerization of the azobenzene derivatives in the mono- and multilayers has been examined. The *cis*→*trans* isomerization occurs predominantly, whereas the reverse reaction accompanied with an increase in the molecular area is significantly retarded due to the close packing of the chromophores. In the expanded monolayer at lower pressures, the reversible photochromism can be caused to some extent.