論文特集「高機能両親媒性化合物の合成とその高次構造」

(日本化学会誌, 1990, (10), p.1121~1128)

© 1990 The Chemical Society of Japan

アルキル置換基による Squarylium 色素単分子膜中の会合状態の制御と J-および H-会合体を含む Langmuir-Blodgett 膜

(1990 年 4 月 25 日 受理)

古木 真*・金石・夫 龍淳・中原弘雄**・福田清成**

著者らは種々のアルキル基を導入した両親媒性 Squarylium 色素 bis[4-(dialkylamino)phenyl]squarylium を合成した。四つの位置に導入したアルキル基の長さにより、水面上で形成する色素単分子膜の表面圧-面積曲線および吸収スペクトルが大きく変化した。このことから、基本骨格は同じでも各置換基の長さを変えることにより、単分子膜中での色素分子の配向や会合状態を制御できることが明らかとなった。とくに、発色団の両末端に二つのプロピル基をもつ色素分子は均一な J-会合体を形成した。とりわけ、四つのプロピル基を導入した色素はイコサン酸との混合単分子膜として累積することにより J-会合体を含む LB 膜を得ることができた。一方、四つのブチル基を導入した squarylium 色素は水温 20°C の条件では均一な H-会合体の形成が確認され、この H-会合体も安定に LB 膜として得ることができた。このように Squarylium 色素の J-および H-会合体が LB 膜として明確にとらえられたのは、最初の例である。

1 はじめに

Squarylium 色素は 620~670 nm に鋭く強い吸収をもつ色素であり、そのモル吸光係数は $\sim 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ に達する。この squarylium 色素は電子写真用感光体の電荷発生材料としても用いられ、高い光感度をもつことが知られている^{1)~3)}。通常の感光体の用途では、色素を微粉末結晶状態にしてバインダーポリマー中に分散させ、これを塗布することにより電荷発生層を構成している。しかし、この方法では色素粉末の粒径、形態および分子間で形成される微細な会合状態などを制御することができない。一方、Langmuir-Blodgett 膜の研究分野では近年、様々な色素が成膜分子として検討されている。水面上に展開してつくられる単分子膜中では、J-会合体に代表される色素分子の高秩序な会合状態が形成され、さらに薄膜として固体基板上に累積できることが示されてきた⁴⁾。この LB 法により、優れた光電変換機能を有する

squarylium 色素分子の配向、配列を制御して薄膜化することができれば、色素の会合状態に関する有効な知見が得られること、さらに累積された薄膜が従来のものに比べてより高い機能を発現することが期待される。

これまで LB 膜材料として検討されてきた色素分子は、両親媒性のバランスをとるために発色団に炭素数 18 程度の長鎖アルキル基が置換されてきた。いくつかの色素についてその置換基の位置やアルキル鎖の数により色素の配向を制御できることが報告されている^{5)~8)}。squarylium 色素 LB 膜についてもいくつかの研究例がある^{7)~8)}。安定な単分子膜を得るためには長鎖アルキル基は重要な役割を担っていると考えられる。しかし著者らは機能性という点に注目し、あえて短いアルキル基しかもたない色素分子についても検討した結果、J-または H-会合体を主成分とする LB 膜を得ることができた。さらに J-会合体を含む膜については、硝酸の蒸気による可逆的色変化⁹⁾や、蛍光を使った NO₂ ガスセンサーへの応用性^{10)~11)}、一方、H-会合体を含む膜については、光伝導性

富士ゼロックス株式会社基礎技術研究所 243-04 海老名市本郷 2274

** 埼玉大学理学部化学科 338 浦和市下大久保

- 1) R. B. Champ, M. D. Shattuck, U. S. P. 3,824,009 (1974).
- 2) 田中浩之, 金石, 夫 龍淳, 特開昭 60-128452(1985), 特開昭 60-113058(1985).
- 3) R. O. Loutfy, C. K. Hsiano, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.*, 27, 5(1983).
- 4) H. Kuhn, D. Möbius, H. Bucher, "Physical Methods of Chemistry", eds. by A. Weissbreger, B. W. Rossiter, Wiley-Interface, New York, vol. 1, Pt. III B, Chap. VII, p. 557(1972).

- 5) H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 530(1983).
- 6) K. Fukuda, H. Nakahara, T. Kato, *ibid.*, 54, 430 (1976).
- 7) J. D. Swalen, M. Tacke, R. Santo, K. E. Rieckhoff, J. Fischer, *Helv. Chem. Acta*, 61, 960(1978).
- 8) Y. Kawabata, T. Sekiguti, T. Tanaka, T. Nakamura, H. Koizumi, K. Honda, E. Manda, M. Saito, M. Sugi, S. Iizima, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5270(1985).
- 9) 古木 真, 金石, 夫 龍淳, 日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 I, 3II H07, p. 426(1988).

- Group I: $R_1 = R_3 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
 $R_2 = R_4 = CH_3$
- Group II: $R_1 = R_2 = CH_3$
 $R_3 = R_4 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
- Group III: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
- Group IV: $R_1 = R_3 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 3$)
 $R_2 = R_4 = C_3H_7$

Fig. 1 Chemical formula of four groups of substituted squarylium dyes

の検討結果を報告してきた¹²⁾。

2 実 験

図1に示した基本骨格をもつ squarylium 色素の四つの置換位置に、鎖長の異なる種々のアルキル基を導入した試料を合成した¹³⁾。アルキル置換基の位置と長さにより、これらを四つのグループ分類してある。各色素のクロロホルム溶液 (8.3×10^{-4} M, Wilhelmy 型 LB 膜トラフ (協和界面科学) の純水面上に展開して色素単分子膜を形成した。それぞれの単分子膜の表面圧-面積 (π -A) 曲線を測定しながら、吸収スペクトルを瞬間マルチ測光システム (大塚電子 MCPD-100) により同時に測定した。吸収スペクトルの測定には2本のバンドル型光ファイバーを用いた。1本は投光用として 150 W のハロゲンランプに接続し、他端を水面に対し 45° の角度に固定し、光源からの光は水面上単分子膜を透過して下相水中に設置した鏡から反射される。もう一本のファイバーは受光用として、鏡から反射した光が入るように水面に対し 45° 、投光用ファイバーに対しては 90° の角度になるように固定し、他端を MCPD-100 に接続した。トラフの水面から底面までの水の深さは約 8 mm であり、一方水中に設置した鏡の反射面は底面から 6 mm とした。今回使用した squarylium 色素は水への溶解性が非常に低く、吸光度の測定ができるような溶液をつくらない。したがって、水面上単分子膜の吸収スペクトルに対して膜分子の溶解成分の影響はほとんど無視できるものと考えられる。水面上単分子膜の吸収スペクトルは、測定している光が2回水面上単分子膜を通過していることを考慮し、吸光度を表示しているものについては実測値の2分の1の値を表示した。純水の温度は主として 5°C に調整し、試料によっては 20°C とした。

単分子膜の累積は通常の垂直浸漬法により行い、基板としては主にスライドガラスを使用した。色素分子とイコサン酸を混合して累積する場合には、下相水に塩化カドミウム (2.5×10^{-4} M) と炭酸水素ナトリウム (3.0×10^{-5} M) を添加した。累積膜の吸収および蛍光スペクトルは、それぞれ U-3400 型自記分光光度計

Fig. 2 Variations of squarylium dye orientation and their base areas

および 850 型蛍光分光光度計 (日立製作所) により測定した。

3 水面上単分子膜中での色素

水面上単分子膜中での squarylium 色素は種々の配向をとりうるであろうが、典型的には図2に示す3種類の配向状態が考えられる。色素発色団を直方体に近似し、それぞれの配向における底面積を分子モデルから概算して図中に示した。これらの値を用いると、 π -A 曲線における1分子あたりの占有面積から分子の配向を推定することができる。また、吸収スペクトルからは単分子膜内での会合体形成の様子が観察できる。図1に示した分類に基づき、各グループごとの測定結果を解説する。

3.1 グループ I

このグループの色素分子はその形態から図2の③の配向をとっていることが予想され、その時の占有面積は図2に示したように約 76 Å^2 と計算される。これらの色素単分子膜の π -A 曲線を図3に示す。どの色素単分子膜も π -A 曲線の立ち上がりは、 $76 \sim 90 \text{ Å}^2$ の範囲で見られた。1分子あたりの占有面積としては、 76 Å^2 より小さい場合もあり、また第二の凝縮相を示す場合もあるが、直方体で近似したよりさらに密に充填することも考えられ、表面圧の立ち上がりからの第一の凝縮相では、ほとんどの分子が典型的には③に近い配向状態をとっているものと考えられる。 π -A 曲線における立ち上がりの面積は、アルキル鎖が長く

Fig. 3 π -A isotherms for monolayers of squarylium dyes of Group I

- 10) 古木 真, 金石, 上石健太郎, 夫 龍淳, 信学技報, OME 88-8, 43(1988).
- 11) M. Furuki, K. Ageishi, S. Kim, I. Ando, L. S. Pu, *Thin Solid Films*, 180, 193(1989).
- 12) 金石, 夫 龍淳, 第 36 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第1分冊, 3p-G-11, p.213(1989).
- 13) A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* 4(8), 694(1965).

Fig. 4 Absorption spectra of monolayers on water surface (—) and chloroform solutions (---) of squarylium dye of Group I

なるほど小さくなった。アルキル鎖同士の相互作用が強くなり、発色団がより密にパッキングしていることを示している。また鎖長とともに単分子膜の崩壊圧も高くなり、膜の安定性が向上している。

図4に各色素分子の水面上単分子膜における吸収スペクトルを実線で、同じ色素のクロロホルム溶液のスペクトルを破線で示す。溶液の吸収は、どの色素分子でもアルキル基の長さに関係なく一定で、色素の発色団の分子分散状態に由来する 630~650 nm のシャープな吸収が観察された。一方、水面上単分子膜では 500~800 nm のブロードなスペクトルが観察された。これらの吸収スペクトルは表面圧発生後第一の凝縮相が崩壊するよりも低い表面圧下で測定したものである。この範囲内での吸収スペクトルの表面圧依存性は多少認められたが、大きな変化を示すものはなかった。おおむね⑧の配向をとった色素分子間では、発色団の π -電子系平面が近接し合い、単分子膜内には強い相互作用をもつ様々な会合状態が混在した状態になっているためにブロードな吸収スペクトルを示したものと考えられる。特に $n=12, 18$ のように長いアルキル鎖を置換した分子では、溶液の吸収ピークから大きく長波長シフトした位置に比較的シャープなピークが見られた。これは J-会合体の形成を示唆し、アルキル鎖間の相互作用の強弱が発色団の配列性と会合体形成に影響を与えることを示している。

3.2 グループ II

図5に各色素の π -A 曲線を、図6に単分子膜の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルではグループ I と同様に大きな表面圧依存性を示すものはなかった。 $n=18$ の色素分子にかぎり水温を

Fig. 5 π -A isotherms for monolayers of squarylium dyes of Group II

Fig. 6 Absorption spectra of monolayers on water surface (—) and chloroform solutions (---) of squarylium dye of Group II

20°C にしたときの結果である。これは、この色素が 5°C の条件では π -A 曲線において非常に緩やかな表面圧の立ち上がりしか認められなかったためである。他の分子の単分子膜では水温の違いによる大きな差異はなかった。 $n=18$ の色素分子の占有面積は約 58 Å² であり、アルキル鎖 2 本分の面積と分子が必ずしも直立していないことを考慮すると、水面上で⑧の配向をとっているものと考えられる。図6の吸収スペクトルにおいても、強い相互作用により形成される H-会合体の存在を示唆するピークが短波長側に認められた。この結果は、Law ら¹⁴⁾の結果とも一致する。

一方、 $n=8$ の場合は占有面積が約 120 Å² とかなり大きくなっている。これはアルキル鎖が短くなることにより発色団が長軸を水面に対し立てられなくなり、おおむね④の配向になっていることを示している。そのため膜はわずかな圧力でも崩壊してしま

14) K. Y. Law, C. C. Chen, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2533 (1989).

Fig. 7 π -A isotherms for monolayers of squarylium dyes of Group III

Fig. 8 Absorption spectra of monolayers on water surface (—) and chloroform solutions (---) of squarylium dye of Group III

う。発色団平面が水面と平行になったために相互作用が小さく、吸収スペクトルでも溶液に近いスペクトルが観察されたものと考えられる。

$n=4$ の単分子膜は、 π -A 曲線における立ち上がりが急で占有面積は 70 Å^2 であり、おおむね③の配向をとっていることが示唆される。吸収スペクトルでは、グループ I のそれに類似した $500 \sim 800 \text{ nm}$ のブロードな吸収が見られ、様々な会合状態が混在していることを示している。このグループの色素は、分子の形態からは④の配向が予想されるが、発色団が立つためにはある程度長いアルキル鎖が必要であり、さらに水温も重要な要素であることがわかった。

3.3 グループ III

このグループの色素分子もアルキル基の炭素数により、1 分子あたりの占有面積が大きく変化した。 π -A 曲線を図 7 に、吸収スペクトルを図 8 に示す。 $n=18, 10$ の分子では、 π -A 曲線の立ち上がりは緩やかで占有面積も $150 \sim 180 \text{ Å}^2$ と大きく、分子の形態から予想されるように④の配向をとっていると考えられる。吸収スペクトルでも分子分散状態の吸収が見られ、発色団同士の相互作用が弱いことが示された。

一方 $n=4, 3$ の分子では占有面積が $75 \sim 110 \text{ Å}^2$ の範囲であり、③の配向が予想される。特に $n=4$ の色素単分子膜の吸収スペクトルでは、図 9 に示すように、表面圧の変化にともない J-会合体から分子分散状態および H-会合体の吸収への顕著なスペクトル変化が見られた。また、表面圧を上げ下げすると吸収スペクトルは明確な等吸収点をもって可逆的に変化した。

$n=3$ の分子では、表面圧の鋭い立ち上がりが観察された。また吸収スペクトルでは、溶液の吸収ピークから大きく長波長シフトした 760 nm に単一のシャープな吸収が観察され、この膜のほとんどが、均一な J-会合体により構成されていることが示された¹⁵⁾。Squarilium 色素においてこのように純粋な J-会合体の形成が確認されたのは最初の例である。シャープな吸収は溶液展開

Fig. 9 Absorption spectra for the monolayer on water surface of bis[4-(dibutylamino)phenyl]squarylium dye at the surface pressure of: a, 12.0 mN/m; b, 13.9 mN/m; c, 14.2 mN/m; d, 14.5 mN/m; e, 16.9 mN/m

15) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 159, 337(1988).

Fig. 10 Absorption spectra for the monolayer on water surface of bis[4-(dipropylamino)phenyl]squarylium dye at the surface pressure of: a, 5.0 mN/m; b, 10.0 mN/m; c, 13.8 mN/m; d, 16.0 mN/m; e, 18.0 mN/m (at 15°C)

直後から確認され、水面上で圧縮される前に色素分子間で J-会合体が形成されていることが示された。一方水温 15°C の条件では、図 10 に示すように初め 780 nm にシャープな吸収ピークが見られ、圧力上昇とともに明確な等吸収点をもちながら 760 nm のピークにシフトした。また水温 25°C においては 780 nm のピークだけが観測された。この単分子膜については水温および圧力により吸収波長の違う 2 種類の J-会合体間で、可逆的な変化が起こることを確認した。

グループ I の色素では、③の配向により水面側に向いた二つのアルキル基がメチル基である。そのため発色団同士が近接する場合の立体障害が小さく、多様な会合状態が許容されブロードな吸収スペクトルを示した。これに対しグループ III の $n=3$ の色素では、水面側に存在する置換基が二つのプロピル基である。このプロピル基は水との反発により曲り、発色団平面からはみだしていることが予想される。したがって色素分子同士は、平面からはみだした二つのプロピル基が障害にならないように、発色団の長軸が平行で重心がずれたれんが積み状の構造で安定な会合状態すなわち J-会合体を形成するものと思われる。一方置換基がブチル基になると、わずかに長いために障害が大き過ぎて緩いパッキングになり、 $n=4$ の色素では占有面積も多少大きく圧縮にもなう会合状態のドラスティックな変化が起きたものと考えられる(図 9)。そこで水面側に存在するアルキル基が二つのプロピル基であり、他の二つはより長いアルキル基を置換した、次のグループ IV の色素分子について検討した。

3.4 グループ IV

図 11 に示した π -A 曲線においてはいずれの分子の占有面積も 70~90 Å² の範囲であり、アルキル鎖の長さにかかわらずどの分子も水面上では同じ③の配向であることが示された。単分子膜の崩壊圧はアルキル鎖長が長くなるにしたがい高くなった。

各色素の水面上単分子膜の吸収スペクトル(図 12)は、すべて強い J-会合体の吸収を示した。このことから③の配向により水面側にくる 2 本のプロピル基が、水面上単分子膜内で発色団の高秩序な J-会合体を形成する立体効果をもっていることが確認さ

Fig. 11 π -A isotherms for monolayers of squarylium dyes of Group IV

Fig. 12 Absorption spectra of monolayers on water surface (—) and chloroform solutions (---) of squarylium dye of Group IV

れた。

それぞれの色素分子による J-会合体の吸収には多少の違いが認められた。 $n=4$ で観察されたスペクトルは $n=3$ の高温、低圧状態での J-会合体の吸収にほぼ等しい。さらに $n=6, 18$ とアルキル基が長くなると吸収ピークは 770, 765 nm と短波長シフトし、スペクトルも多少ブロードになる。特に $n=18$ では分子分散状態の吸収のピークも見られる。以上のことは、水温、表面圧さ

Fig. 13 Absorption (—) and fluorescence (---) spectra of Langmuir-Blodgett films: a, pure SQ 3·3 film; b, mixed film of the dye and Cd-icosanoate in molar ratio of 1:1

らに空気側に向けたアルキル鎖の相互作用の強弱が、形成される J-会合体を含めた単分子膜内での会合状態に微妙な影響を与えていることを意味する。このグループの色素ではグループ I とは反対に、比較的長いアルキル鎖同士の相互作用がかえって J-会合体の形成を阻害する傾向があることが示された。

4 Squarylium 色素 LB 膜の形成

4.1 Squarylium 色素 J-会合体の累積

水面上で均一な J-会合体を形成する、四つのプロピル基を置換した squarylium 色素分子 (SQ 3·3 と略す) の累積を検討した。この色素単分子膜は崩壊圧が低いので、10 mN/m の表面圧下での累積を試みた結果、Z 型の LB 膜を得た。累積膜の吸収スペクトルは図 13 の a に示したように、水面上で観察された J-会合体の吸収とは違い 550~750 nm にかけてのブロードな吸収帯をもつものとなった。また、吸収ピークからの Stokes シフトの大きい蛍光スペクトルが観察された。SQ 3·3 色素の水面上単分子膜中で形成された J-会合体は、通常の LB 法による累積では保持されないことが明らかとなった。このことは、グループ IV の他の多少崩壊圧の高い単分子膜についても共通していた。

そこで、この SQ 3·3 を代表的な LB 膜材料の一つであるイコサン酸カドミウムと混合し累積することを試みた。混合膜の π -A 曲線を図 14 に示す。 π -A 曲線における高圧側の凝縮相である 30 mN/m の表面圧で膜を累積したところ、安定な Y 型の LB 膜を得ることができた。累積膜の吸収スペクトルを測定したところ、図 13 の b に示すように水面上単分子膜の J-会合体とはほぼ同じ位置に強い吸収が観察された。さらに Stokes シフトの小さな蛍光スペクトルも観察され、J-会合体を主成分とする膜が累積できた¹⁵⁾。累積膜の X 線回折による膜厚、可視・赤外スペクトルの異方性、水面上単分子膜の π -A 曲線における占有面積や圧縮にともなう吸光度変化などの結果から、ドメイン内積層単分子膜というユニークな構造が推論された¹⁶⁾。図 14 に示したように色素分子のドメインが約 3 層に積み重なって、周囲のイコサン酸カド

Fig. 14 π -A isotherm for mixed monolayer of SQ 3·3 and Cd-icosanoate in molar ratio of 1:1

ミウム単分子膜とはほぼ同じ厚さになることにより安定化した構造であり、そのため色素単独膜における単分子層の均一な J-会合体にくらべると多少の乱れはあるとしても、おおむね色素 J-会合体の状態を保持したまま累積されたものと考えられる。また累積膜内での色素分子の配向は、水面上単分子膜での推定と同じく基板に対しておおむね $\oplus$ の配向をとっていることも確認された。

グループ IV ではほかに $n=4$ の色素でも J-会合体を含む膜がイコサン酸との混合により累積できたが、 $n=6, 18$ の色素のイコサン酸との混合累積膜では明確な J-会合体の吸収や Stokes シフトの小さな蛍光スペクトルは観察されなかった。アルキル長鎖の障害により安定なドメイン内積層単分子膜が形成されなかったためと考えられる。

4.2 H-会合体を含む squarylium 色素単分子膜の累積

四つのブチル基を置換した squarylium 色素 (SQ 4·4 と略す) は、水温 5°C の条件下では顕著な吸収スペクトル変化が見られた。水温を 20°C にした時の π -A 曲線および π -A 曲線の各点における吸収スペクトルを図 15 に示す。 π -A 曲線では二つの凝縮相が見られた。吸収スペクトルは初めの凝縮相で分子分散状態

Fig. 15 π -A isotherm of SQ 4·4 monolayer on water surface with the subphase temperature of 20°C (A), and its absorption spectra (B) of each points: a, 7.0 mN/m; b, 13.5 mN/m; c, 11.5 mN/m; d, 13.0 mN/m

16) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1201.

Fig. 16 Absorption spectra for LB-films of SQ 4.4 containing monomeric species (—) and H-aggregate (---) deposited at the surface pressures of 8 mN/m and 20 mN/m

の吸収帯が強くなり、高圧縮下の第二凝縮相では H-会合体によるシャープな吸収が観察された。この単分子膜を第一凝縮相の 8 mN/m と第二凝縮相の 20 mN/m の表面圧で累積したところ、図 16 に示す吸収スペクトルをもつ累積膜が得られた。どちらの累積膜も水面上とほぼ等しいスペクトルを示し、とくに 20 mN/m の条件下では均一な H-会合体を多く含む安定な Y 型累積膜が得られた。累積膜の偏光可視吸収スペクトルの異方性から、膜内では発色団の長軸が基板に対しておおむね横たわった状態になってい

ることが明らかになったが、詳しい分子の配向や積層構造の有無については検討中である。

5 ま と め

アルキル基を置換した squarylium 色素による水面上単分子膜について検討した。各置換位置におけるアルキル基の長さにより水面上での配向が影響を受け、 π -A 曲線や吸収スペクトルが大きく変化した。これらの中には J-会合体や H-会合体を主に含んだ単分子膜も得られ、置換するアルキル基の炭素数と位置により色素の会合状態を制御できることが示された。従来は水面上で空気側に向いたアルキル鎖については多く検討されてきたが、今回用いたいくつかの色素分子において見いだされたように、水面側に向いたアルキル短鎖が高秩序な会合状態の形成に微妙な効果をもつことは非常に興味深い。水面上で J-会合体を形成した SQ 3.3 についてはイコサン酸との混合により、また H-会合体を形成した SQ 4.4 については色素単独膜で、基板上にそれぞれの会合状態を保持したまま累積できることが示された。

一方、水面上単分子膜においても表面圧、温度による水面上での可逆的な会合構造の変化など、多くの興味深い結果が得られており、その応用が期待される。今後は、他の色素分子の累積や、より純粋に色素会合体を含んだ膜の作成について、さらに検討したい。

Special Articles on
Synthesis and Supramolecular Structure
of Functionality Amphiphiles

Control of Molecular Orientation and Aggregation of Squarylium
Dyes in the Monolayer by Substituted Alkyl Substituents ;
Fabrication of the Langmuir-Blodgett Films
Containing J- and H-Aggregates

Makoto FURUKI*, Suk KIM, Lyong Sun PU,
Hiroo NAKAHARA** and Kiyoshige FUKUDA**

*Fundamental Technology Research Laboratory, Fuji Xerox Co. Ltd.,
Hongo, Ebina-shi 243-04 Japan*

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

We have synthesized a wide variety of squarylium dyes 2-[4-(dialkylamino)phenyl]-4-[4-(dialkyliminio)-2,5-cyclohexadienylidene]-3-oxo-1-cyclobuten-1-olate with different lengths of alkyl substituents. π -A isotherms and UV-Vis. absorption spectra were measured for these dye monolayers on water surface. It has been found that orientation and aggregation of the dyes in the monolayers can be controlled by combination of the alkyl substituents.

J-aggregates of squarylium dyes were obtained in the monolayers of bis[4-(*N*-propylalkyl-amino)phenyl]squaryliumdyes (when alkyl substituent is longer than propyl) on water surface. It is very interesting that two propyl substituents at both ends of the chromophore facing to water side cause to form the J-aggregate. On transferring to solid substrates by Langmuir-Blodgett method, these J-aggregates formed on water surface easily transform to other kinds of aggregates. However, LB-films containing J-aggregate can be deposited successively with mixed monolayer of Cd-icosanoate and bis[4-(dipropylamino)phenyl]squarylium dye in the molar ratio of 1:1 at the surface pressure of 30 mN/m. In these conditions, the monolayer of squarylium dye at higher compression undergoes transition resulting in a multipiled (mainly triple) structure, where the J-aggregates of dye are stabilized by the surrounding monolayer of the Cd-icosanoate.

In the monolayer of bis[4-(dibutylamino)phenyl]squarylium dye, reversible change of absorption spectra were observed among J-aggregate, H-aggregate and monomeric species by the compression and the expansion of the monolayer at the subphase temperature of 5°C. Almost pure H-aggregates were formed at 20°C. LB-films containing H-aggregates were deposited at the surface pressure of 20 mN/m at 20°C. These results indicate that aggregation forms of squarylium dye in LB-films can be controlled by the position and the length of the alkylsubstituents. The LB-films of J- and H-aggregates of squarylium dyes are expected to exhibit advanced functions for organic thin film devices, such as photoelectric devices, chemical sensors using fluorescence and so on.

~~~~~