テーマ資料

(色材, 64 [1] 23-28, 1991)

色素の会合性

森 章*・竹 下 齊*

1. はじめに

化学大辞典によれば、会合とは2個以上の同一分子が共有結合以外の分子間相互作用によって結合し、1個の分子のように行動する現象をいう。これらの会合体を形成する力は1) 水素結合、2) 疎水結合、3) 電荷移動結合などがある。会合の例として、水、アルコール、有機酸等の水素結合による会合、色素等に見られる π -共役平面分子が層状に配列する会合、両親媒性物質のミセル形成などが知られている。元来、色素分子が会合体を形成するということはメチレンブルー、シアニン色素、クリスタルバイオレット等の有色有機イオンが高濃度になると、吸収スペクトルがBeerの法則から大きくずれる現象を説明するのに用いられた。会合体の中には、発色団が整然と配列しているものがある。近年、このような会合性色素は太陽エネルギーを光電化学的に変換する増感剤として注目されているほか、波長可変レーザーや記憶素子等の材料として重要視されている。その中でも、発見者Jelleyの名に因みJ会合体とよばれる集合体^{1,2)}を形成するシアニン、メロシアニン色素はエネルギーや電荷を効率よく移動させる性質を持つために特に注目されている³⁾。色素の集合体にはJ会合体のほかにH会合体(hypsochromicのH)が知られている。励起子理論によれば、会合体の励起状態は図-1のような発色団の遷移モーメントが同一面内と面外の二通りの並び方をする⁴⁾。発色団の相互作用によるスペクトル変化は近似的にこの遷移モーメントの相互作用のみを考慮することで説明できる。二量体を例にとると、互いに平行に配列した発色団の場合、発色団の中心を結ぶ線と遷移モーメントのなす角 α がマジックアングル(54.7°)より大きければ単量体の吸収より短波長側に(ブルーシフト)、

小さければ長波長側に(レッドシフト)移動する。

発色団が中間の配列をとると、両方の遷移が許容になり、同程度の二つのスペクトル幅を持つ吸収を示す。J会合体のスペクトル的な特徴は吸収スペクトルが長波長にシフトし、吸収強度の大きな線幅の狭い鋭いバンドを与えることと、励起状態の寿命が短くStokesシフトの小さな共鳴ケイ光を示すことである。これらの現象は一

Fig. 1. (a) Alignment of transition dipoles relative to line-of-centers.

(b) Spectral shift of dimers as a function of tilt angle α

〔氏名〕 もり あきら
〔現職〕 九州大学機能物質科学研究所 助教授
〔趣味〕 スポーツ
〔経歴〕 昭和46年東北大学大学院理学研究科博士課程修了

〔氏名〕 たけした ひとし
〔現職〕 九州大学機能物質科学研究所 教授
〔趣味〕 いわゆる「邪馬台国論」、囲碁 4 段
〔経歴〕 昭35.3東北大学大学院理学研究科化学専攻修了(理博) 40.4東北大学講師(理学部) 47.4九州大学教授(生産科学研究所(現機能物質科学研究所)) 62.7機能物質科学研究所長(64.3 任期満了)

平成 2.6.25 受理
Aggregation Phenomena in Dyes
Akira Mori and Hitoshi Takeshita

* 九州大学機能物質科学研究所
春日市春日公園 6-1 (〒 816)

つの励起子が配向の制御された会合体を通して分子から分子へ素早く伝達するため起こると説明されている。

本稿ではキサンテン等⁵⁾会合体を形成する色素が多数知られている中で、主に J 会合性色素に焦点を絞って紹介する。

2. J 会合性色素

2.1 シアニン色素

J 会合体の研究は最初、2, 2'-シアニン類やその同族体の溶液状態で行われた^{1,2)}。塩化 1, 1'-ジエチル-2, 2'-シアニン (1a) の水溶液中の吸収スペクトルは濃度によって変化した^{6,7)}。10⁻⁵M 以下では Beer の法則に従うが、それ以上の濃度では 525 nm の単量体のバンド (M バンド) が減少し、490 nm に H バンド (この場合は二量体) が現われた。濃度を 0.03 M 以上にすると、突然 570 nm に分子吸光係数が約 $2.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、半値幅が約 160 cm^{-1} の J バンドが出現した。エチレングリコール-水 1:1 混合系中で濃度 $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の臭化 1, 1'-ジエチル-2, 2'-シアニン (1b) を 77 K で測定すると、573 と 578 nm に二本の J バンドが観測されたが、室温ではこの領域にはバンドが見あたらなかった。このように、会合体形成には色素の濃度、溶媒の種類、温度などが影響する。

1a: $R_1 = R_2 = \text{Et}$, $X = \text{Cl}$

1b: $R_1 = R_2 = \text{Et}$, $X = \text{Br}$

5: $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $X = \text{ClO}_4$

Scheme-1

色素の微小な構造変化で会合体の構造が異なる。2, 2'-ジメチルチアカルボシアニン (2a) とその 9-エチル誘導体 (2b) が酸化亜鉛単結晶電極上に吸着されるとき⁸⁾、メソ位にエチル基が存在すると、きちんとした積み重なりができず、J 会合体に特徴的なずれたレンガ造り構造⁹⁻¹¹⁾を取るようになる。一方、エチル基がないと、きちんとした積み重ねが可能で H 会合体が形成できる。

では、どれくらいの数の色素分子が会合体形成に関与しているのだろうか？ またどのような配列をしているのだろうか？ Herz は 0.001 M 水酸化ナトリウム水溶液中、ベンズイミダゾロカルボシアニン (3) の濃度を变化させて、会合体中の色素の数を 4 と決めた¹²⁾。

その後、Tanaka はより広い温度幅と濃度幅から、3 の会合数を 8 と訂正した¹³⁾。同時に、基底状態の分散力

Scheme-2

で評価した安定化エネルギーと水溶液中の分子集合体形成に対するもっとも重要な因子の一つである疎水性力を考慮し、表面積の一番小さい配列モデルが出された。このモデルは励起子理論から J 会合体における色素分子の配列として提唱されている レンガ造り配列と矛盾しない⁹⁻¹¹⁾。

また、Tanaka らは電子遷移の方向性が明確な単結晶を用いて J 会合体の電子遷移の本質を明らかにした¹⁴⁾。

以上の疎水性力や分散力に加えて、会合体形成に影響を与える要素として、無機塩、界面活性剤、高分子電解質などの添加による静電的力がある。600 と 548 nm に単量体と二量体の吸収を示す 1a にコロイドシリカゲルを添加すると、これらの吸収は減少し、500 nm に H 会合体と帰属される新バンドが現われた¹⁵⁾。このような挙動は正電荷を持つ 1a と負に帯電したコロイド界面との静電的相互作用によるもので、コロイドが色素の会合過程を制御する特異な環境を整えたと理解される。

次に、チオニン (4) は 558 nm に二量体の吸収を示す¹⁵⁾。単量体は 623 nm に強いケイ光を示すが、二量体は自己消光して発光しない。太陽エネルギーを効果的に変換するには能率的に光を吸収することが要求され、従って、高濃度の色素溶液が必要となる。そこで、4 の溶液に水に可溶な環状多糖で疎水性孔を持つシクロデキストリン (CD) を加えた。その結果、4 は高濃度でも CD の疎水孔に単量体のままで保護され、強いケイ光を発する色素溶液の調整が可能となった。

以上、均一系の溶液状態での会合状態について述べた。

このほか、J 会合体は石英、雲母、酸化亜鉛やハロゲン化銀を水中に分散させた固体/液体界面でも形成する³⁾。ハロゲン化銀表面に結合する色素は写真工学の分野で重要な増感剤として用いられていることは周知のことである。

空気/溶液界面では色素を垂直方向に積み上げることができるので、会合体を容易に作るができる。2-オ

クタデシル-2'-メチルシアニン (5) とアラキジン酸メチルエステルから得られる単分子膜は吸収強度の大きな、幅の狭いバンドを長波長側に持ち、Stokes シフトの小さなケイ光スペクトルを示した¹⁶⁾。従って、J 会合体を形成していることがわかる。会合体のケイ光を 50% 消光させるピオローゲンの濃度を測定すると、単量体や二量体に比べてかなり低くてよい。これは J 会合体を形成することで長距離のエネルギー移動、電子移動が効果的に起きたためである。

Scheme-3

数種のシアニン色素の混合物から混合 J 会合体も合成されている^{17,18)}。それぞれ単独で J 会合体を形成する色素 (5 と 6) を 1:1 に混ぜ単分子膜を作ると、混合会合体は両成分の中間に単一の吸収バンドとケイ光バンドを示した。その表面圧-面積曲線はそれぞれの色素を単に加え合わせた曲線と一致せず、色素同士が相互作用していることが示唆された。ドナーとアクセプター層が共に J 会合体を作るシアニン色素を用いて Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) にし、両層の間にスペーサーとして脂肪酸層を挟み、層間隔とエネルギー移動の関係が調べられた。ドナー色素 (7) がエネルギー移動する効率にはドナー-アクセプターの距離の 4 乗に反比例する。これはドナーの励起が局在化していることを意味する。さらに、三種の J 会合性シアニン色素 (7-9) からなる LB 膜が作られ、最初のドナーから最後のアクセプターまでの約 100 Å を越える距離を 90% のオーダーでエネルギー移動が効率良く起こることが報告された¹⁸⁾。

このほか、リン脂質ベシクル表面で 1a とシアニン色素 (10) の J 会合体を作り、1a の会合体からの共鳴ケイ光を同一ベシクル表面で 10 の会合体で消光できた¹⁹⁾。このように効率良くエネルギーが移動するのは色素分子が自由に動き回れる溶液状態に比べて、単分子膜などでは色素分子が精密に配向されているためである。

2.2 メロシアニン色素

メロシアニン色素 (11) は水酸化カリ性メタノール水

溶液中で 524 nm に M バンドを示した。水の割合が増すと、595 nm 付近にテトラマーのバンドが現われ、さらにメタノールの濃度が下がると、630 nm 付近にヘキサマーに帰属できるバンドが現われた²⁰⁾。11 の真空蒸着膜を作ると、516 と 546 nm に吸収を持ち、516 nm のバンドはアラキジン酸を希釈剤として用いると消失したので、516 nm の吸収は二量体、546 nm は単量体と帰属された。11 の膜を pH 5.5 以下の水溶液に浸すと、595 と 625 nm に新たにバンドが現われた。これらのバンドはメタノール水溶液中の挙動との類似性からテトラマーとヘキサマーと考えられた。

Scheme-4

Nakahara らは²¹⁾数種の長鎖アルキルメロシアニン色素 (12) の会合体について、配列と会合数を拡張双極子モデル^{12,22)}を用いて求めた。その中で、電子供与基のベンゾチアゾール環とロダニン環とカルボニル基の間にメチレン鎖を一つ持つ 11 がもっとも良く J 会合体を形成することが見つけられた。11 は互いに平行に最密充填した遷移モーメントを持ち、会合数は 9-10 と求められた。これは前述の Mizutani らがエタノール-水系で求めた会合数より幾分か大きい²⁰⁾。さらに、J 会合体増感剤からエネルギー移動する機構について考察され、単量体を増感剤にしたときとまったく異なることが明らかになった。

11 の単分子膜を形成させるとき、共存させる塩化二価金属塩の種類をかえると、色素の会合性を制御できる。表面圧 1 mNm⁻¹ 以下で製膜した 11 の単分子膜は金属イオンがないと、会合体は生成しない²³⁾。金属イオン半径が増すと、J バンドは低波長にシフトした。

このほか、界面活性剤、高分子電解質などの添加効果が研究されているが割愛する。

2.3 新しい J 会合性色素

最近、われわれは上述の色素と構造上の特徴のかなり異なるピラジノキノキサリン誘導体 (13) を合成し、これらの化合物が酸性溶媒中で J 会合体を形成することを見つけた^{24,25)}。13 は七員環キノンである p-トロポキノ (14) とテトラアミノベンゼン (15) の縮合反応で合成した。図-2 に母体化合物 13a の二、三の溶媒中の吸収スペクトルを示したように、溶媒によってかなり変化した。13a のトリフロロ酢酸 (TFA) 中の吸収スペクトルは等吸収点を示しながら経時変化した。13a はクロロ

Fig. 2. Electronic absorption spectra of **13a** (1.77×10^{-5} M) in various solvents

Scheme-5

ホルム中では黄色で、476 nm ($\epsilon=36,000$) に最長バンドを示した。濃硫酸中では青色を呈し、669 nm ($\epsilon=196,000$) に半値幅が 201 cm^{-1} の鋭い吸収を示した。測定溶媒が濃硫酸であるので、ラジカルカチオン種が生成している可能性があった。3.7 mM の濃度で **13a** の ESR スペクトルを測定すると、4 個の N 原子による分裂パターンが観測された。吸収スペクトルでは 10^{-7} M でも鋭い吸収が見られたことから、ラジカルカチオン種の寄与は無視できた。そのケイ光スペクトルには図-3 のような 675 nm に Stokes シフトの小さな共鳴ケイ光が観測されたので、J 会合体を形成していることがわかった。

プロピル誘導体 (**13b**, **13c**) についても、濃硫酸中でそれぞれに 681 nm ($\epsilon=133,000$), 682 nm ($\epsilon=138,000$) に吸収帯が現われた。これらの場合、それぞれ 691 と 687 nm に Stokes シフトの小さいケイ光バンドが見られた。次に、硫酸濃度が減少するにつれて、**13b**

Fig. 3. Fluorescence (—, $\lambda_{\text{ex}}=670$ nm) and excitation (---, $\lambda_{\text{em}}=675$ nm) spectra of **13a** (1×10^{-6} M) in conc H_2SO_4

の 682 nm の吸収強度が減少したので、このバンドが J 会合体によるものであることが証明できた。

トロポン環の一つをベンゼン環にした化合物 (**16**) でも、682 nm に J バンドが観測された。しかし、四環性化合物 (**17**, **18**) は会合体を形成するが、J 会合体の特徴の一つである Stokes シフトの小さなケイ光バンドは観測されず、J 会合体を形成しないと結論した。また、化合物 (**19**) では会合体も形成せず、会合体形成にはテトラアザアントラセン骨格が必要で、J 会合体形成には少

Fig. 4. Model for J aggregate of 13a

Fig. 5. Photochromic reaction of spiropyran 20

なくとも一つのトロポニ環が必要であることがわかった。

現時点では会合数についてはまったくわからないが、酸性中でJ会合体が現われることから、図-4のようなモデルを考えた。13aのTFA-d中のNMRスペクトル変化を見ると、試料調整直後は重クロロホルム中の値に比べて低磁場側にシフトした。しかしながら、室温に一日放置すると、青色に着色し、全体にシグナルは高磁場にシフトした。その中でも特に、ベンゼン環水素の一重線がもっとも大きくシフトした。これらのことを考慮してプロトン化したピラジノキノキサリン体が隣接分子のN原子およびカルボニル基と水素結合して、レンガ造り構造をとると推定した。従って、J会合体形成の構造要素として、プロトン付加のできる部位としてトロポニ核、水素結合のできる部位としてキノキサリン核が働いたと考えた。新しい機能性色素が開発されたといえる。

J会合体を形成することをフォトクロミック反応の制御に巧みに利用した例がある²⁶⁾。スピロピランの光照射で得られるメロシアンは熱的安定性に乏しく、元のスピロピランに戻ってしまうことがある。Andoらは二本の長鎖置換基を持つスピロピラン(20)のLB膜を35°C以上に加熱し、図-5のようなJ会合体を形成することでメロシアンの熱的安定性を解決した。その結果、半値幅は25nm、吸光度は約3倍、半減期が通常のスピロピランの10⁴倍にもなった。一方、一本鎖スピロピラン(21)は気水界面では安定なJ会合体を形成するが、LB膜中では無色体になり、鎖は二本必要のようである。20において、J会合体からスピロピランへの光および熱過程を長鎖の配向および色素骨格変化をFTIRスペクトルで追跡することで比較した。その結果、両過程では

Fig. 6. Model for the formation of triple-layered J aggregates in a mixed film

色素骨格変化に差はないこと、長鎖の配向は熱では乱れるが、光過程では累積直後のスピロピランの配向にもどることが明らかとなった。J会合体への転移温度については35°Cが最適で、より低温では会合体が十分形成せず、高温では膜が乱れることがわかった²⁷⁾。

新しいタイプの会合体色素としてスクアリリウム色素(22)がある²⁸⁾。短いアルキル鎖を持つスクアリリウム色素の単分子膜がJ会合体を形成することがわかった。

水層の温度を上げると、二種のJ会合体が生成し、表面圧と温度によって、可逆的に相互変換する。すなわち、表面圧が1-18mNm⁻¹の範囲ではクロロホルム中(638nm)より長波長側に唯一のバンドが5°Cで760nmに、25°Cでは780nmに現われた。脂肪酸との混合単分子膜では表面圧を制御することによって、通常の構造の膜と三層に積層した膜が得られた。表面圧-面積等温線、スペクトル測定、およびX線解析の結果から低表面圧の混合単分子膜は図-6のような構造Aを取り、表面圧が増すと水槽で生成した22のJ会合体の単分子膜が構造Bのような主に三層に累積した。この構造Bは色素分子の三層の厚さがアラキジン酸カドミウム塩の分子長とほぼ同じなので安定化される。

3. おわりに

以上、色素の会合現象、主にJ会合について述べた。紙面の制約から単分子累積膜中の色素の配列と光電変換²⁹⁾や二分子膜中での会合性色素の挙動³⁰⁾など興味ある研究については十分に言及できなかった。最近の文献を示したので、参考にされたい。

従来の J 会合性色素とまったく異なる構造要素を持つ著者らの例を示したように、分子がどのように配列するかを把握できれば新しい会合性化合物の分子設計が可能となろう。最近、シアニン系色素と p-トルエンスルホン酸を混ぜて、対称心のない構造を持つ結晶を得、その二次非線形光学特性が従来の材料を大きく上回ることが報じられた³¹⁾。

分子が“集まる”という一見単純な現象が単量体では期待できない物性を会合体に賦与している。新しい機能性材料として会合体への期待は大きく、独自の道を拓くべく活発な研究が進められている。

参考文献

- 1) E. Jelley : *Nature*, **138**, 1009 (1935) ; **139**, 613 (1937).
- 2) G. Scheibe : *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936)
- 3) A. H. Herz : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **8**, 237 (1977)
- 4) E. G. McRae, M. Kasha : *J. Chem. Phys.*, **28**, 721 (1958)
- 5) O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers : *Acc. Chem. Res.*, **22**, 171 (1989)
- 6) E. Daltrozzi, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimerl : *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 441 (1974)
- 7) W. Cooper : *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 217 (1973)
- 8) L. M. Natoli, M. A. Ryan, M. T. Spitler : *J. Phys. Chem.*, **89**, 1448 (1985)
- 9) H. Bucher, H. Kuhn : *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 183 (1970)
- 10) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn : *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 11 (1970)
- 11) Y. Yonezawa, D. Möbius, H. Kuhn : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 1183 (1986)
- 12) A. Herz : *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 323 (1974)
- 13) S. Makio, N. Kanamaru, J. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3120 (1980)
- 14) J. Tanaka, M. Tanaka, M. Hayakawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3109 (1980)
- 15) P. Dan, I. Willner, N. S. Dixit, R. A. Mackay : *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.*, **1984**, 455
- 16) T. L. Penner, D. Möbius : *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7407 (1982)
- 17) T. L. Penner, D. Möbius : *Thin Solid Films*, **132**, 185 (1985)
- 18) T. L. Penner : *Thin Solid Films*, **160**, 241 (1988)
- 19) T. Sato, Y. Yonezawa, H. Hata : *J. Phys. Chem.*, **93**, 14 (1989)
- 20) F. Mizutani, S. Iijima, K. Tsuda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1295 (1982)
- 21) H. Nakahara, K. Fukuda, D. Möbius, H. Kuhn : *J. Phys. Chem.*, **90**, 6144 (1986)
- 22) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn : *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 267 (1970)
- 23) M. Yoneyama, T. Nagao, T. Murayama : *Chem. Lett.*, **1989**, 397.
- 24) H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura : *Chem. Lett.*, **1988**, 175
- 25) H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura : *Chem. Lett.*, **1989**, 1719
- 26) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda : *Thin Solid Films*, **133**, 21 (1985)
- 27) 日比野純一, 森山久美子, 安東英司 : 日本化学会第 59 春季年会講演予稿集Ⅲ, p.88 (2A207) (1990)
- 28) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakahara, K. Fukuda : *Thin Solid Films*, **159**, 337 (1988) ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1201
- 29) 長村利彦 : 表面, **28**, 1 (1990)
- 30) 石川雄一, 国武豊喜 : 有合誌, **47**, 536 (1989)
- 31) 日刊工業新聞, 1990 年 2 月 8 日