分子集合体におけるホトクロミズム

前 田 侯 子*

Photochromism in Organized Media

Koko MAEDA*

Recent studies on photochromism in organized media such as crystals, liquid crystals, Langmuir-Blodgett films and bilayer membranes were described. The main topics are as follows:

- 1) Photochromism in polymorphic crystals
- 2) Hydrogen bonding control of photochromism in the solid state
- 3) Photochromism in liquid crystals
- 4) The search for liquid crystalline photochromic spiropyrans and its success
- 5) Behavior of photochromic compounds in LB-films and bilayer membranes

Key words: Photochromism; Organized media; Crystal; Liquid crystal; Langmuir-Blodgett film; Bilayer membrane; Spiropyran; Azobenzene.

1. はじめに

ホトクロミズム研究の歴史はすでに長い。その進展の様子を振り返って見ると、興味を中心を次第に移しながら幾度かの隆盛期を迎えてきたことがわかる。1960年代から1970年代初期にかけては、有機光化学反応の爆発的な研究の発展と相まって、古くから変色の認められていた様々な種類のホトクロミック化合物の光照射により生成する着色種の構造、可逆性、および機構の研究が精力的に行われた。新しいホトクロミック化合物も数多く発見された。ホトクロミック物質の光メモリー、光記録材料など様々な分野への応用は、研究の初期から期待が大きく、1970年代中頃からは基礎的研究よりも、それらの特性の利用に興味の中心は移った。Hellerらにより合成されたヘテロフルギド1は熱的に安定な光着色種

を与えることが報告され¹⁾、紫外光照射で情報を貯え、可視光照射で情報を消去する条件を満たしているように見えた。ホログラム感材としての実用も考えられ一連のフルギド類が精力的に研究された。熱的に安定で耐久性の大きい、主として光情報記録材料に適したホトクロミック化合物を得るための研究が進められ、2は6000

回を越える発色-消色の繰返しに耐えることが確かめられた²⁾。様々な応用への可能性が期待されている。

また一方では Schmidt と Cohen らにより結晶中でのトボケミカル反応の考えが提唱され³⁾、X線結晶構造解析法が飛躍的に進歩し容易になったこともあって、固相における光化学反応の研究が大いに進展した。組織化された分子集合系において⁴⁾、結晶中⁵⁾、および異方性媒体中⁶⁾での有機化学反応、光化学反応の総説等が相継いで発表されたこともこの状況を映している。このような中でホトクロミズム研究の分野においても安定型の出発物質、あるいは着色種から誘導される生成物の結晶解析を含めて固相中、あるいは固体フィルム中での研究が大に行われた。また1980年代を迎えて有機結晶のみ

* お茶の水女子大学理学部化学教室 ()

* Ochanomizu University, Faculty of Science, Department of Chemistry ()

でなく、有機分子の組織化、組織化と密接に結びついた機能発現に関する研究が非生物物質も含めて急激に増加してきた。液晶、累積膜、二分子膜等に組み込まれたホトクロミック化合物を用いて、光エネルギーにより種々の機能を制御しようとする研究も現在著しく増加してきている。

分子集合組織の設計は、その基礎的および応用的研究の両分野において今後ますます発展し、その際ホトクロミック化合物の重要性も増加するであろう。本稿ではこれら分子集合体におけるホトクロミック化合物の研究をとり上げ、媒体によって影響を受けるホトクロミック物質のふるまいについて最近の文献から紹介したい。

2. 分子性結晶とホトクロミズム

ホトクロミズムの発見は古くは固体物質についてなされた。例えば3も結晶が無色から赤色に変ることがMarkwaldにより認められ⁷⁾後に四塩化炭素中でも同様の現象のおこることが報告された。Markwaldの発見の後、様々な種類の化合物のホトクロミズムは固相中、溶液中あるいは剛体溶媒中で認められたが機構の研究は多くは溶液中の現象について行われ、固相中でも同様の機構で進むと推定された。最近になってX線結晶構造解析の手法を用いて結晶中での研究がアニル類^{4⁸⁾}、ホルマザン類^{5⁹⁾}、シドノン類^{6¹⁰⁾}、アリールオキシアントラキノン類^{7¹¹⁾}、フルギド^{8¹²⁾}、およびアジリジンやオキシランを分子内に持つ2環性化合物類^{9~13¹³⁻¹⁷⁾}、スピロピラン類^{14¹⁸⁾}(有機薄膜、ポリマーフィルム、シリカア

ルミナのゾルとゲル)、ピオロゲン類^{15¹⁹⁾}等につき行われた。しかし結晶構造がホトクロミズムに大きく影響している場合は少なく、機構の本質は溶液中と同じである場合が殆どである。そこで以下では溶液とは異なって結晶に多形の存在する場合と結晶構造によって現象が制御される例についてのみ紹介する。

1,2-ジフェニルマレオジニトリル¹⁶にはシクロヘキサンからの再結晶により得られる針状晶(m.p.137.5°C)と、ジクロロメタン-シクロヘキサン(1:1)から得られる淡黄色プリズム状晶(m.p.136°C)の2種の多形がある。共に光照射により淡い赤色に変るホトクロミズムを示すが、着色種の吸収極大波長は針状晶では500 nm、プリズム状晶では520 nmと異なり、退色反応の速度はプリズム状晶の方が速いと異っている。長時間照射により、両結晶とも(式1)に従って光反応生成物¹⁸と¹⁹を

与えるが、これもプリズム状晶の方が変化が速い²⁰⁾。構造解析の結果は両結晶の分子構造に大差がないが反応のおそい針状晶には着色種¹⁷への電子環状反応の際、フェニル環の回転を妨げる分子間の水素-水素反撓が見い出されている²¹⁾。ピアントラセン-9,10-ジメチレン²⁰の橙色の結晶を光照射すると無色の結晶に変わり、これは分子内環化反応による²¹の生成によることがわかった²²⁾。粉末X線解析の結果から²⁰には α 型と β 型の結晶の多形があり、光生成物²¹はクロロホルムから再結晶すると α 型結晶に戻り、室温暗所に放置するか、あるいは

(2)

加熱する時は β 型になる(式2)に示すような変化を行う。テトラベンゾイルエチレン22の溶液中のホトクロミズムは1920年に発見され²³⁾機構はわからないままであったが近年2種の多形のあることが認められ、一方の結晶のみが光に感ずることがわかった。X線構造解析の結果から光に感ずる結晶では22pの構造、紫外線に安定な結晶では22nの構造であることが明らかとなった²⁴⁾。22pは長く照射すると(式3)の反応を行うがホトクロミズムとの関連および22pが光に安定な理由はわ

(3)

かっていない。

テトラアリアルジヒドロトリアジン25の結晶のホトクロミズムは古くから知られていた²⁵⁾。最近になってこの結晶を種々の溶媒から再結晶すると、25と溶媒の1:1からなる結晶を形成すること、その際水素結合の受容体にも供与体にもなり得るアルコール等とはホトクロミズムを示さない結晶25nを、水素結合の受容体のみになり得るアセトン等とはホトクロミズムを示す結晶25pをそれぞれ与えることがわかった。両結晶の構造解析から25nでは25と溶媒が2種類の水素結合によって交互に連なり長いリボン状になっているが²⁶⁾、25pでは25と溶媒が水素結合によって対をつくり、各対はばらばらに存在していることがわかった²⁷⁾。25pおよび溶媒を含まない結晶を長時間光照射すると6員環の生成物26を与え、一方25nは5員環の生成物27を与える(式

(4)

4)。これらの結果および25と構造類似化合物のホトクロミズム²⁸⁾との比較検討から(式5)に示す29のように着色種の構造が推定された。水素結合形成によって長く連なっている25nでは中間体の2位にヘテロ原子を持つ2環性化合物28から29への[1,5]電子環状反応が妨げられるためと考えられる²⁹⁾。これは水素結合形成によりホトクロミズムが制御されることのわかった最初の例である。

3. ホトクロミズムと液晶

ホトクロミズムは光照射によってもたらされる分子構造の可逆的な変化により吸収スペクトルの変化する現象であるが、ホトクロミック分子の構造変化はこれを取り囲む媒体によって影響を受ける。このことは一方ではホトクロミック物質を取り囲む液晶のような媒体分子の配列状態に変化を与えることができることを意味する。例えばネマチック液晶にキラルなアゾベンゼンを溶解して得られるコレステリック液晶相が、アゾベンゼンの光異性化によってピッチが変わり等方相に可逆的に変換する³⁰⁾。このようなフォトン-モードプロセス、即ちフォトンのシグナルを可逆的な分子構造の変換を介して系全体の物理的性質を等温的に変化する過程の研究は比較的历史が浅く、今後大いに発展する分野と思われる。

アゾベンゼンをドーブした液晶の性質についての研究は最近主に光記録や表示材料の開発の観点から進められている。光エネルギーによるアゾベンゼンの可逆的異性化が引金となって、液晶の等温的相変化という物理情報に変換されて記録される。例えばアゾベンゼンを4-n-オクチル-4'-シアノビフェニルのホスト液晶(スメクチックA相)にドーブし、365 nmと440 nm光を交互に照射することによりスメクチック相とネマチック相の可逆的な相転移が起こる³¹⁾。またアゾベンゼン液晶30、ポリ塩化ビニルと、過塩素酸リチウム-クラウンエーテル(12-クラウン-4)混合物からなる電解質を含むフィルムを照射すると、アゾベンゼンの異性化に伴ってネマチック相から等方相への相転移が起こる。この相変化はフィルム中に含まれるイオンの移動度の増加を引き起こす³²⁾。この変化は可逆的であり静電的な画像形成に応用して像を貯蔵できるが、その際光照射した箇所のみが伝

導度が増加し、照射しない部分は変化せずに残る。貯えられた画像はコロナ帯電によって読み出すことができる。また液晶にドーブしたアゾベンゼンの光異性化に伴う液晶の相転移の研究は、基板に結合したアゾベンゼンの単分子層の光異性化に伴って、ネマチック液晶の配向を可逆的に変化できる新しい現象の発見へと発展し

た³⁰⁾。アゾベンゼンの1分子が 10^4 にも及ぶ液晶分子の配向を司令することから、この基板表面はコマンドサーフェス(Command surface)と呼ばれている³³⁾。この制御の作動機構は、トランス-アゾベンゼン近傍の液晶が、光異性化に伴って配向変化を起こし、これが引金となって液晶全体に及ぶのであってアゾベンゼンと液晶分子と

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$		
	X	Y
30	$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	$-\text{OEt}$
31	$\text{CH}_3\text{O}-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $n=3, 4, 5, 6, 8$
32	$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ $n=3, 4, 5, 6$
33	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ $n=2, 7$
34	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	

の強い相互作用が重要な役割を果している。またアゾベンゼン誘導体 31~33 をゲスト分子とし、34 のホストマトリックスに加え、これらの光異性化が引金となる光化学的等温相転移に及ぼすアゾベンゼンの構造の影響について検討された³⁴⁾。その結果自由に動くアルキル Spacer を介してメソゲン基のシアノビフェニル基がアゾベンゼンの両端に、または一方の端に結合した場合、31、32 は、いずれも光化学的相転移を起こし、その他の場合は光を照射しても相転移は起こさない。ゲスト分子とホスト分子が高い親和性を持つホスト-ゲスト混合物中でより効果的に相転移を起こすことができると結論された。この結果はコマンドサーフェスの作動機構に対して、アゾベンゼンの構造が重要な役割を果しているという考え³³⁾を支持していると思われる。

4. ホトクロミズムを示し液晶形成能をもつスピロピラン誘導体の合成

「ホトクロミックな性質と液晶形成能の両方を持つスピロピラン分子が得られるなら、それはこれまでになかったような利用価値の高い物質であるに違いない」ホトクロミズム研究の分野では既に古典ともいえる“photochromism”³⁵⁾に執筆者の Berterson は指摘している。ホトクロミック化合物として最も多数の誘導体が合成され、最近ではスピロオキサジン類と共にホトクロミック材料としての特許出願数の中で長年にわたって

トップの座を守っている³⁶⁾スピロピランについて、この夢の実現に向って様々な誘導体の合成と性質の研究が続けられた。しかしホトクロミックなスピロピランと液晶形成のためにメソゲン基を一分子中で結合させるとき、それらの性質の一方または両方が損われることが多かった。けれども光照射によって生成するメロシアニンによる分子集合体形成が引金となる新しい現象が最近の約10年間に Krongauz らによって次々と報告された。それ等の特徴的なものの概略を以下で紹介したい。それらの現象は14の窒素上、あるいは5位に導入された置換基の種類によって大きく変わるため、用いられたスピロピラン類をまとめて表1に示す。

4.1. Quasi Crystal [QC]^{37, 38)} スピロピラン類(以下Aと示す)はアルコール等の極性溶媒中で(式6)で表

ようなホトクロミズムを示すが、非極性溶媒中では全く異なった挙動を示す。即ち 35 や 36 のメチルシクロヘキサン溶液の光照射により生成するメロシアニン(Bと示す)がAと相互作用して A_nB ($n=1\sim 2$) の極性の大きなスタッキング構造をとり、これはさらに3次元的なJ型集合体(頭-尾で集合)を形成して微結晶核となる。こ

Table 1

Compound	R ¹	R ²	Property		Ref.
35	-CH ₃	H	QC	+	37
36	-(CH ₂) ₂ -OCO-C(CH ₃)=CH ₂	H	QC	+	38
36			ZC	+	39
37	-(CH ₂) ₂ -OCO--CH=CH ₂	H	ZC	-	40
38	-(CH ₂) ₂ -OCO-CH=CH ₂	H	ZC	+	40
39	-(CH ₂) ₆ -OCO--CH=CH ₂	H	ZC	-	40
40	-(CH ₂) ₆ -OCO-C(CH ₃)=CH ₂	H	ZC	-	40
41	-(CH ₂) ₆ -OCO--OCO--CN	H	QL	+	42
42	-(CH ₂) ₆ -OCO--OCO--OCH ₃	H	(contraction) QL	-	42
43	-(CH ₂) ₆ -OH	H	QL	-	42
40			QL	-	42
44	-CH ₃	X--COO--CH=N-			
		a CH ₃ O-	QLC	+	43
		b n-C ₆ H ₁₃ O-	QLC	+	43
		c NC-	QLC	+	43
45	-(CH ₂) ₂ -OCO--OCO--OCH ₃	H	QLC	-	44
41			QLC	-	44
42			QLC	-	44
46	-CH ₃	CH ₂ =CH-CONH-(CH ₂) _n -CONH- n=2, 5, 11	LQP	+	47
			thermo	+	48
47	CH ₂ =CH-COO-(CH ₂) ₆ -O--COO--CN				
48			LQP	+	49
			thermo	+	50
			photo	+

	R ²	T _c (°C)	mp (°C)	photo	thermo	Ref.
44	a	110	165–168	—	+	52
	b	130	198–203	—	+	
	c	170	210–214	—	+	
	d	—	230	+	+	
	e	—	205	+	+	
	f	—	178–180	+	+	
	g	—	203	+	+	
	h	—	65	+	+

	R ²	T _c (°C)	mp (°C)	photo	thermo	Ref.
49	a	92	159	+	+	52
	b	—	195	—	+	

のような微結晶はさらに AB 錯体のような非晶質によって被われた直径 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の粒子をつくりコロイド状態懸濁液となる。この微粒子は $>10^4 \text{D}$ と大きな双極子モーメントを持ち、光学的、電気的に異方性を示し、 5 kV cm^{-1} 以上の電場をかけるとき、その電気力線に沿って次々と微粒子が並びまるでビーズの紐のように配列するという新しい現象を示した。この微結晶は Quasi Crystal と名付けられた。A_nB 型錯体が自発的に自己組織化する性質は A の光照射により生成する B によっており、多くのシアニン色素が溶液中で凝集することと関連している。この際 R¹ の種類は大きな影響を与えないようであるが、35 より 36 の方が安定性が大きい。この結果は A を側鎖にもつメタクリル酸ポリマー (PSMA) が自己組織化を起こすのではないかと期待させた。

4.2. Zipper Crystallization [ZC]^{39–41)} 上記のアタクティックなホモポリマー (PSMA) のメチルテトラヒドロフラン (MTHF) 溶液にメタノールを加えると非晶性の無色の粉末が得られるがその粉末の MTHF 溶液を室温でゆっくり蒸発させる際、結晶化の程度が 40–50% の紫色のポリマー粉末が得られる。この結晶化は溶媒の蒸発過程でポリマー鎖に沿って A → B の変化が次々と起こり、B の側鎖がそれらの分子軸が逆平行になるようにスタッキングすることによって起こると考えられた

Fig. 1 Model for Zipper Crystallization³⁹⁾.

(図1)。化学反応と結晶化が相互に刺激して生成するもので Zipper Crystallization と名付けられた。得られるポリマー結晶は 150°C 以上でも安定で、B が非晶性ポリマー中 50°C 付近で A に戻ることに異なる。また可視部の吸収スペクトルは AB ダイマーあるいは A₂B による吸収帯からなっている。この結晶化は 36–40 の中で 36 と 38 から得られるホモポリマーのみが示し、主鎖の硬さや側鎖のメチレン鎖の長さが影響することを示している。

4.3. Quasi Liquid [QL]⁴²⁾ 41 のベンゼン溶液をガラス板上で溶媒を素早く蒸発させて得られる準安定状態のフィルムを 85°C 以上に加熱すると熱的に生成する B により青色の流動性のあるフィルムとなる。この時紫外光を照射すると青色から赤色に変化し、さらに $85 \sim 150^\circ\text{C}$ で照射するとフィルムの収縮が起こって、フィルムの面積が 10–20% 減少する (収縮の程度は膜の厚さと光の強度で変る)。そのためフィルムの中央に穴が開き、

Fig. 2 Scheme of interconversions in the A-B melts⁴²⁾.

穴の大きさはチョッパーを用いての光のオン、オフの繰返しに伴って可逆的に変化することが見出された。この変化は41では認められるが40, 42, 43は青色になるだけである。青色フィルムから赤色に変るに伴って吸収極大は590から550 nmへと移動し吸光度は増大する。赤色フィルム中ではAおよびBのH型集合体(側面集合)と孤立のBからなる複雑な液体系で図2に示すように青色フィルムと相互変換できる。照射によってBが増加してH集合体を大きくし、これが熱的にAに戻るのを妨げているのであろう。光照射による液体系の収縮は特殊な微細構造をもつ系においてのみ現れると考えられ、この中間相はQuasi Liquidと名付けられた。

4.4. Quasi Liquid Crystal [QLC]^{43~46)} メソゲン基を5位にもつ44の溶液をガラス板上で素早く蒸発させて得られる非晶性フィルムをゆっくり加熱する時融点よりも低い温度(50~130°C)で準安定な異方性組織に変化し強い複屈折を示す。150°C以上では等方液体相になるが130°C以下に冷却すると再び集合組織を形成する。0.5 kVmm⁻¹の電場をかけると配向して透明なフィルムとなり、この状態は1年以上室温で安定に存在する。このような異方性組織への変換は非晶性フィルムの黄色が緑色に変るサーモクロミズムを伴っておりAの構造に大きく左右される。41, 42, 45は44のような異方性組織は形成しない。電場をかけて安定化したフィルムの分光学的研究から二色性はBによる吸収帯の範囲でのみ認められ、Bのみが電場で配向していることがわかった。このようにネマチック液相と基本的に同じ性質を示しながら構造の全く異なる物質はQuasi Liquid Crystalと名付けられた。図3に示すようにAはリオトロピック液晶

Fig. 3 Simplified structural model of the QLC oriented mesophase. The area enclosed by the dotted line shows a possible site I arrangement⁴⁵⁾.

における軸対称のミセルに似たドメイン(図3のsite I)を構成し、BはAが色素双極子のまわりを取囲む溶媒のようにドメインを形成するのを促進しているのだらうと説明されている。

4.5. Liquid Crystal Polymer [LQP]^{47~51)} ホトクロミックなAとメソゲン基を側鎖にもつ共重合体は、Bの相互作用とメソゲン基の液晶への配向が競争して起こり、新しい構造変化が観察されるであろうという考えから、アクリル酸アミドをスペーサーを介してAの5位に結合した46とメソゲン基をもつアクリル酸エステル47の共重合体が合成され、液晶の性質とサーモクロミズム

Fig. 4 Phase diagram of 48. The composition of the copolymers is given as mol % of A⁽⁴⁹⁾.

Fig. 5 Photochromic conversion of 48⁽⁴⁹⁾.

を示すことが認められた。平均分子量が 8×10^3 というポリマーフィルムの特徴は澄明点よりも高温で、例えば2枚のガラス板にはさんで加圧すると動的複屈折を示すことである。またポリシロキササン48は液晶とサーモクロミズムの性質の他にホトクロミズムも示すハイブリッド物質である。48は図4に示すような状態図を示し、このポリマーフィルムのホトクロミズムは温度によって異なり、その様子を図5に示す。このホトクロミズムを示すポリマー中間相はかさ高いスピロピランの導入によってその性質は大きく影響を受けないことから、メソゲンのつくるドメインと非晶質のサイトがあって主鎖とホトクロミックな側鎖は非晶質サイトにあって考えられている。

4.6. Photochromic Liquid Crystal [PLQ]⁽⁵²⁾ 目的のホトクロミズムと液晶形成の性質をあわせ持つ低分子量の分子を得るために5位に置換基をもつスピロピラン44およびスピロオキサジン49a, bが合成され49aのみが目的の性質を示すことが認められた。49aのフィルムは紫外光照射で深い紫色($\lambda_{\max} \sim 610 \text{ nm}$)に着色し自発的に退色する。その繰返しは著しい疲労もなく続けられる。49aの融点は 159°C であるが、素早く冷却すると流動性のあるフィルムとなり約 100°C で複屈折を示す集合組織となり、これはさらに冷却しても結晶化しない。また電場で配向して安定化する。フィルム中のみでなく溶液中でもホトクロミズムを示し、退色速度は溶液中の

方が速い。ところで49と44は構造が似ているにもかかわらず49aのみがホトクロミズムと液晶形成能を示すのはBが生成しても凝集して結晶化しないためのである。49aのナフチル部分がニトロ基のような強い電子吸引性を持たないため、Bの安定性が弱まると共に組織化する力も弱くなり、その結果等方液体相でも異方相においてもBの寿命が短くなっているのであろう。この研究はその後さらに続けられている。

5. その他の分子集合体とホトクロミズム

近年関心を集めている分子集合体には液晶の他に二分子膜、累積膜、蒸着膜、高分子薄膜等様々な膜がある。ホトクロミック物質を組み込んだ膜の研究は累積膜、二分子膜について多く行われてきており、情報の高密度貯蔵、光学記録材料、光スイッチ素子等への応用の観点から注目されている。LB法による累積膜の調製に用いられている両親媒性のアゾベンゼン類、アニル類、ピオロゲン等をまとめて表2に示す。用いられているホトクロミック物質はアゾベンゼンが多いが単一物質からなるLB膜中では可逆性がありよくないといわれる。そのような中で55は繰返しのよいことが最近報告された⁽⁵⁷⁾。石英ガラスの表面に充填配列させて得られる55のLB膜に365 nm光を照射すると光照射前(L)の吸収極大(318 nm)は長波長にシフトし光定常状態(M)に達して変化は止む(前処理)。(M)に可視光($>440 \text{ nm}$)を照射すると再び長波長シフトをして新しい光定常状態(N)になる。この状態に紫外光と可視光を交互に照射すると(式7)に従って(M)と(N)の間を吸収スペクトルが変化し少なくとも40回はこの繰返しが続けられる。この

繰返しには前処理の照射が必要である。Lは吸収極大が318 nmと短波長シフトしているのは $-\text{N}=\text{N}-$ 発色団と組織化された膜との相互作用によるもので、前処理によりシス型への異性化に伴ってガラス板上のアゾベンゼン分子の占める面積が増加し、アゾベンゼンの再配列が起こるのである。このような面積の増加する反応が硬いLB膜の中で起こるとは考えにくく、膜の中のホールや欠陥部位で起こるのであると説明されている。

アニル類のホトクロミズムは結晶、剛体溶媒中、あるいは固体フィルム中で認められるが溶液中では熱による逆反応が速くて認められない。即ち着色種の退色反応はアニルをとり巻く媒体の硬さや規則性に著しく影響される。56から得られる累積膜についてこの点が検討され

Table 2

Compound			Note	Ref.
	X	Y		
50	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$ 51: $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)-)_n$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	50 and 51 complex film	53
52	a $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ b $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ c $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{O}-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-(\text{Me})_2\text{N}^+_{\text{Br}^-}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$		54
53	a H b $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ c $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	$-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$ $-\text{SO}_3\text{Na}$	host-guest complex with β -cyclodextrin	55
54	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5) \quad (\text{TCNQ})_2^-$	CT complex	56
55	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$		57
<hr/>

	X	Y		
56	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-$ 57: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 58: $\text{C}_{19}\text{H}_{39}-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$	56 and 57 or 56 and 58 complex film	58 59
<hr/>

59	X=Y: $-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$		59 and 61 or	60
60	X: $-(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CON}-(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$ Y: $-\text{C}_2\text{H}_5$ (61: $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$)	$\text{Z}^-: \text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	60 and 61 mixed film	61
<hr/>

	R ¹	R ²	R ³	
62	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	H	H	bilayer membrane 62a
63	a $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ b $-\text{CH}_3$	H $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{COO}-\text{CH}_2-$	bilayer, J-form bilayer, H-form 62b
64	$-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	H	H	monolayer 63
65				monolayer
66	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_{21}\text{H}_{43}$	monolayer 64
67	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	H	$-\text{OCH}_3$	monolayer 65
68	$-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	H	H	LB-film 66

た⁵⁸⁾。紫外線パルス(308 nm)の照射により膜は直ちに変色しゆっくり退色する。その退色速度は単純な一次反応には従わないが結晶中での速度に匹敵し、溶液中よりも 10^6 倍もおそい。また56と長鎖脂肪酸58あるいはアゾベンゼン誘導体57との混合累積膜についても検討された⁵⁹⁾。前者は56の場合と吸収スペクトルも退色速度も大体等しいが、後者では吸収スペクトルも異なり退色速度も1桁大きい。これ等の事実から、熱的な退色反応はアニル類の発色団をとり囲む環境に大きく影響されることが確かめられた。

ビオロゲン類の累積膜中での電子移動によるホトクロミズムについても報告されている⁶⁰⁾。対イオンとしてテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート]アニオン(Z^-)をもつ59とアラキドン酸61の1:4からなる混合累積膜は真空中で電荷移動吸収帯(365 nm)を照射すると59のカチオンラジカルを生成して着色する。この色変化は微結晶、溶液中と同様に可逆的で繰返し回数も多い。ビオロゲンの窒素上の置換基が異なる60との累積膜中では照射により生成する60のカチオンラジカルの配向が異なることが認められた⁶¹⁾。

2本の鎖をもった様様な両親媒性物質は水中で二分子膜をつくり、その流動性は T_c (結晶と液晶の相転移温度)において変化する。 T_c より低温では二分子膜は密に充填配列しており、一方 T_c より高温では流動性が増してあたかも液状炭化水素のようにふるまう。二分子膜に埋め込まれたスピロピラン類は、その膜の流動性によって興味ある挙動を示すに違いない。このような考えに基づいて以下の研究が行われた。62を埋めこんだ合成二分子膜(臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム)中での光照射により生成するメロシアンインBの熱的退色反応の速度は膜の相転移によって影響され^{62a)}また63aおよび63bを埋めこんだ合成二分子膜中では、照射前のAの構造により表2に示すようにJ型あるいはH型集合体となる。J型ではBの吸収極大540~550 nmに対して λ_{max} が615 nmと大きく長波長シフトを示し、その安定性は媒体マトリックスの状態にあまり影響を受けない。H型は二分子膜の結晶サイトにおいてのみ起こり、その際 λ_{max} 468 nmと大きく短波長シフトを示す。J型集合体では電子遷移の軸の方向は二分子膜面と平行に配列し、一方H型集合体では遷移軸の方向は両親媒性分子と平行あるいはランダムに配列しており、退色速度はJ型の方が遙かにおそいこと等が認められた^{62b)}。

スピロピランの単分子膜についての報告もある⁶³⁾。64は暗所では水面に単分子層を形成せず無色の結晶性浮遊物となるが、254 nm 光を照射すると水-空気界面に安定

な単分子層を与える。64から生成する着色種は熱的に元に戻るが、65から得られる着色種の単分子膜は熱的に安定である。一方、2本の鎖状置換基をもつ66はオクタデカンとの1:2の混合物からLB法により、光照射に関係なく安定な単分子膜を形成する。この膜は紫外光照射によりJ型集合体を与え、吸収極大の長波長シフトを示し、暗所での退色反応の速度は溶液中の 10^4 倍もおそい⁶⁴⁾。67とステアリン酸等との混合LB膜も光照射によりJ型集合体を形成する⁶⁵⁾。68は暗所では安定な単分子膜を形成しないが⁶⁵⁾、LB法によりアラキドン酸メチルとの1:3の混合累積膜が得られる。この膜で被覆した、光学的に半透明な金電極が組立てられた。この修飾電極に光を照射すると、LB膜は照射前よりコンパクトになるために電極を取り囲む溶液からイオンが電極に向かってLB膜に浸透するのを妨げるようになる。その結果溶液中の酸化還元を受けやすい化学種の電気化学的反応を抑制することができる⁶⁶⁾。

本稿を終えるにあたり、分子集合体との関連においてスピロピラン類あるいはスピロオキサジン等が、その構造の差によって、または媒体が異なることに伴って、まことに多様なふるまいを示すことに驚いている。紙数の都合もあり、ホトクロミック物質の性質に注目したこともあって、応用的にはより興味を持たれるであろう系全体の示す性質についての記述が不足しているが、それらについては原報を参照して頂きたい。高度に配列した分子集合体を利用して、光機能性を制御することに深く関わっているこの分野の研究は、日本において著しく進んでいることが引用文献の著者からも推察されよう。今後ますますの発展を期待したい。

(平成3年1月16日受理)

文 献

- 1) P.J. Darcy, H.G. Heller, P.J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1981, 202
- 2) 入江正浩, 光化学, 14, 6 (1990)
- 3) M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, F.I. Sonntag, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1996
- 4) V. Ramamurthy, *Tetrahedron*, 42, 5753 (1986)
- 5) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.*, 87, 453 (1987)
- 6) *Tetrahedron Symposia in Print No.29, Tetrahedron*, 43, 1197 (1987)
- 7) W. Markwald, *Z. Phys. Chem.*, 30, 140 (1899)
- 8) E. Hadjoudis, M. Vittorakis, I. Moustakali-Mavridis, *Tetrahedron*, 43, 1345 (1987)
- 9a) C.W. Cunningham, G.R. Burns, V. McKee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, 1429

- b) G.R. Burns, C.W. Cunningham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 1275
- 10) S. Nespurek, S. Bohn, J. Kuthan, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 136, 261 (1986)
- 11) M. Tajima, H. Inoue, M. Hida, *Denkikagaku*, 57, 1225 (1989)
- 12) M.D. Cohen, H.W. Kaufman, D. Sinnreich, J. Schmidt, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 1035
- 13) A. Padwa, E. Vega, *J. Org. Chem.*, 40, 175 (1975)
- 14) T. DoMinh, A.M. Trozzolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4046 (1972)
- 15) A. Padwa, L. Hamilton, *J. Heterocycl. Chem.*, 4, 118 (1967)
- 16a) E. Hadjoudis, I. Pulima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 137, 29 (1986)
- b) E. Inokuchi, S. Itoh, H. Takahashi, *日化誌*, 1986, 1622
- 17) A.M. Trozzolo, A.S. Sarpotdar, R.L. Hartless, T. Dominh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 50, 201 (1979)
- 18a) T. Yoshida, A. Morinaka, N. Funakoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 437
- b) S. Hayashida, H. Sato, S. Sugawara, *ibid.*, 1985, 134
- c) D. Preston, J.C. Pouxviel, T. Novinson, W.C. Kaska, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Phys. Chem.*, 94, 4167 (1990)
- 19a) H. Kamogawa, M. Nanasawa, *Chem. Lett.*, 1988, 373
- b) T.H. Kamogawa, S. Sato, *J. Polymer Science, A. Polymer Chem.*, 26, 653 (1988)
- c) T.M. Bockman, J.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 55, 4127 (1990)
- 20) K. Ichimura, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2220 (1976)
- 21) 中西八郎, *化学総説*, No.40, p.35 (1983)
- 22) J.H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3741
- 23) H. von Halban, H. Geigel, *Z. Phys. Chem.*, 96, 233 (1920)
- 24) J.R. Canon, V.A. Patrick, C.L. Raston, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 31, 1265 (1978)
- 25) A. Lottermoser, *J. Prakt. Chem.*, 54, 113 (1896)
- 26) Y. Mori, Y. Ohashi, K. Maeda, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 44, 704 (1988)
- 27) Y. Mori, Y. Ohashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 2487 (1988)
- 28) J. Shibuya, M. Nabeshima, H. Nagano, K. Maeda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988, 1607
- 29) Y. Mori, Y. Ohashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3171 (1989)
- 30) 市村国宏, *光化学*, 13, 78 (1989)
- 31) K. Ogura, H. Hirabayashi, A. Uejima, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 969 (1982)
- 32a) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *Chem. Lett.*, 1989, 227
- b) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1570
- 33a) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, 4, 1214 (1988)
- b) 市村国宏, *化学と工業*, 43, 783 (1990)
- 34) T. Ikeda, T. Miyamoto, S. Kurihara, M. Tsukada, S. Tazuke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 182B, 357, 373 (1990)
- 35) R.C. Berterson, "Photochromism" (Ed. G.H. Brown) p.289 (1971), Wiley-Interscience
- 36) 最近の特許から, *化学と工業*, 42, 1576 (1989)
- 37) V. Krongauz, E.S. Goldburt, *Nature*, 271, 43 (1978)
- 38) V. Krongauz, S.N. Fishman, E.S. Goldburt, *J. Phys. Chem.*, 82, 2469 (1978)
- 39) V. Krongauz, E.S. Goldburt, *Macromolecules*, 14, 1382 (1981)
- 40) E. Goldburt, F. Shvartsman, V. Krongauz, *ibid.*, 17, 1876 (1984)
- 41) T.W. Knittel, V. Krongauz, *ibid.*, 18, 2124 (1985)
- 42) I. Cabrera, F. Shvartsman, O. Veinberg, V. Krongauz, *Science*, 226, 341 (1984)
- 43) F. Shavartsman, V. Krongauz, *Nature*, 309, 608 (1984)
- 44) F. Shavartsman, V. Krongauz, *J. Phys. Chem.*, 88, 6448 (1984)
- 45) F. Shavartsman, I. Cabrera, A.L. Weis, E.J. Wachtel, V. Krongauz, *J. Phys. Chem.*, 89, 3941 (1985)
- 46) S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *Chem. Materials*, 2, 162 (1990)
- 47) I. Cabrera, V. Krongauz, *Nature*, 326, 582 (1987)
- 48) I. Cabrera, V. Krongauz, *Macromolecules*, 20, 2713 (1987)
- 49) I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 1178 (1987)
- 50) I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 155, 221 (1988)
- 51) S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Bucholtz, V. Krongauz, *Macromolecules*, 23, 707 (1990)
- 52) L. Shragina, F. Bucholtz, S. Yitzchaik, V. Krongauz, *Liq. Cryst.*, 7, 643 (1990)
- 53) K. Nishiyama, M. Fujihira, *Chem. Lett*, 1988, 1257
- 54) H. Nakahara, K. Fukuda, M. Shimomura, T. Kunitake, *日化誌*, 1988, 1001
- 55) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Tanaka, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, T. Nakahara, K. Fukuda, *Chem. Lett.*, 1988, 1
- 56) H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H.

- Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3080 (1989)
- 57) Z.F. Liu, B.H. Loo, R. Baba, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 1990, 1023
- 58) S. Kawamura, T. Tsutsui, S. Saito, Y. Murao, K. Kina, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 509 (1988)
- 59) X.Xu, Y. Munakata, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Thin Solid Film*, 179, 65 (1989)
- 60) T. Nagamura, K. Sakai, T. Ogawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1035
- 61) T. Nagamura, Y. Isoda, K. Sakai, T. Ogawa, *ibid.*, 1990, 703
- 62a) T. Seki, K. Ichimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1187
- b) T. Seki, K. Ichimura, *J. Phys. Chem.*, 94, 3769 (1990)
- 63) D.A. Holden, H. Ringsdorf, V. Deblauwe, G. Smets, *J. Phys. Chem.*, 88, 716 (1984)
- 64) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, *Thin Solid Film*, 133, 21 (1985)
- 65) E. Ando, J. Hibino, T. Hashida, K. Morimoto, *ibid.*, 160, 279 (1988)
- 66) K. Nishiyama, M. Fujihira, *Chem. Lett.*, 1987, 1443

付記：最近下記の本が出版された。将来有望なホトクロミズムの応用についても記載されている。
 “Photochromism—Molecules and Systems—”,
 Ed., H. Dürr and H. Bouas-Laurent, (1990)
 Elsevier.

次 号 予 定

巻 頭 言

古くて新しい有機合成.....佐 藤 菊 正
 総説および総論論文

トリフルオロメチル化反応の最近の進展.....宇 根 山 健 治
 トリフルオロメチル化合物のエン反応.....永 井 隆 文

熊 懷 稜 丸
 カルコゲン元素(S, Se, Te)の新規な異常原子価, ジカチオンの化学.....藤 原 尚

古 川 尚 道
 パン酵母の特性を活かした不斉還元.....宇 高 正 徳

酒 井 貴 志
 坪 井 貞 夫

リパーゼを用いる光学活性ヒドロキシエステルの創製とその生理活性化合物合成への応用.....大 石 武

秋 田 弘 幸
 オキセタノシンおよび関連化合物の合成とオキセタノースの化学.....西 山 繁

ラウンジ

山 村 庄 亮
 化学における「詩と真実」.....森 謙 治

ケミカルス覚え書き

4,4-ジヒドロキシビフェニール.....綾 部 義 治

十 字 路

REVINDEX, 新しい合成, ほか