

## アゾベンゼンチオール誘導体の異性化及び会合挙動

(東工大 総理工) 本田拓夢, Han Mina, 原正彦

**【序論】**フォトクロミック化合物は、光照射によって分子構造が可逆的に変化することから光記録材料や光スイッチへの応用が期待されている。中でもアゾベンゼンは、光照射によりトランス/シス異性化し、さらに化学修飾が容易であるという特徴を持つことから注目を集めている。アゾベンゼンは一般的に溶液中で蛍光を示さないものとして知られていたが、近年の研究により溶液中で長時間 UV 光を照射し続けると蛍光が大幅に増大する事が明らかになった。この特異な現象は光誘起自己組織化現象による会合体の形成に由来するものと考えられる<sup>1</sup>。しかしこの現象は溶液中でのみ観察されている挙動であり、固体表面上に固定化した場合、どのような挙動を示すのかは未だ知られていない。また、アゾベンゼンのシス体はトランス体より熱力学的に不安定であるため、一般的に数分から数時間スケールでシス体からトランス体への熱戻り反応が生じる。そのため、シス体のみから構成されている蛍光性アゾベンゼン会合体を単離する事はこれまで困難であるとされてきた。そこで本研究では、金基板上で SAM(自己組織化単分子膜)が形成できるようにチオール基を導入し、さらにアゾベンゼンのオルト位にバルクな置換基を導入する事により、安定なシス体を形成することが出来るという過去の報告に着目し<sup>2</sup>、シス体の安定性(寿命)が異なるアゾベンゼンチオール誘導体の合成を行い、それらを用いて、溶液中及び金基板上での異性化挙動、会合挙動についての検討結果を報告する。

**【実験】**シス体の寿命が長い 2Et-SH, 2Et-2S と、シス体の寿命が短い Me-SH, Me-2S をそれぞれ合成した(図 1)。合成した化合物は、NMR、元素分析、FAB-MS 測定により同定した。

合成した 4 種の化合物それぞれに UV 光(365 nm, 0.3 mW/cm<sup>2</sup>)を照射することで、トランス体からシス体へ光異性化する様子と、その後暗室で放置することでシス体からトランス体へ熱戻りする様子を UV-Vis 吸収スペクトルと NMR により観測した。さらに、合成した 4 種の化合物それぞれに UV 光(365 nm, 2-3 mW/cm<sup>2</sup>)を長時間照射した時の、蛍光強度変化の様子を蛍光スペクトルにより観測した。また、合成した化合物を金基板上で SAM 形成させた時の異性化挙動を調べた。

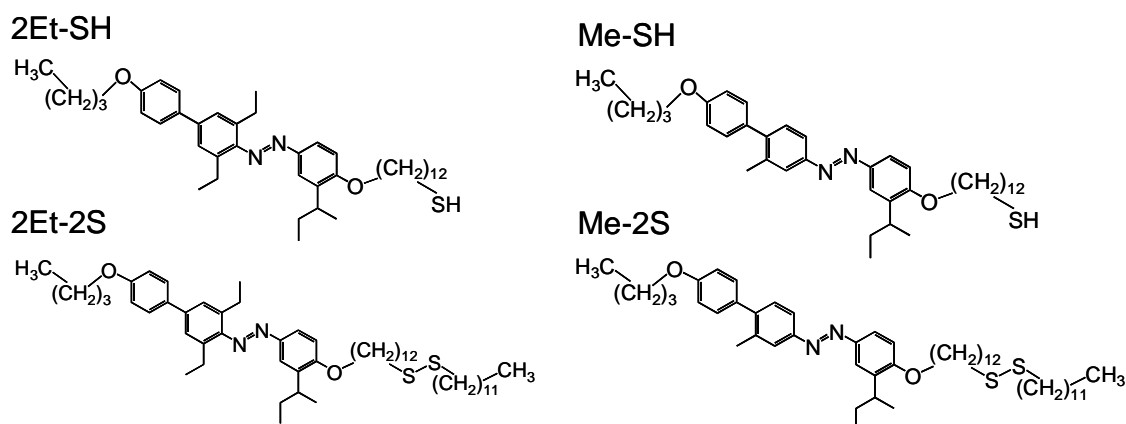


図 1 アゾベンゼンチオール誘導体の分子構造

【結果と考察】 UV-Vis 吸収スペクトルによりトランス体からシス体への光異性化の様子を観測した結果、Me-SH, Me-2S はともに UV 光( $0.3 \text{ mW/cm}^2$ )照射後 6 分程度で飽和値に達しているのに対し、2Et-SH, 2Et-2S はともに UV 光照射後 12 分程度と Me-SH, ME-2S の 2 倍程度の時間を要することが分かった。また、シス体からトランス体へ熱戻りの様子を観測した結果を図 2 に示す。Me-SH, Me-2S は暗室で約 7 日間放置することでほぼ完全に熱戻りするのに対し、2Et-SH, 2Et-2S は 7 日間で約 40~50%程度、1 ヶ月間放置しても 70~80%程度しか熱戻りしないことが分かった。この結果は、オルト位のバルクな置換基によりシス体からトランス体への熱戻りに必要な構造変形が抑制されたためだと思われる<sup>2</sup>。

また、UV 光を長時間照射し続けたときの蛍光強度変化を観測した結果を図 3 に示す。照射前は全ての化合物に蛍光は観測されなかったが、UV 光を長時間照射し続けることで、全ての化合物に蛍光強度の増加が見られた。特に 2Et-SH, 2Et-2S は照射後 1 時間前後から急激に蛍光強度が増加し、最終的には Me-SH, Me-2S の 10 倍程度の蛍光強度を示した。本報告では、この蛍光を示す化合物の会合状態を SEM などにより観察した結果と、化合物を金基板上で SAM 形成させた後、UV 光を照射した時の異性化挙動についても述べる。

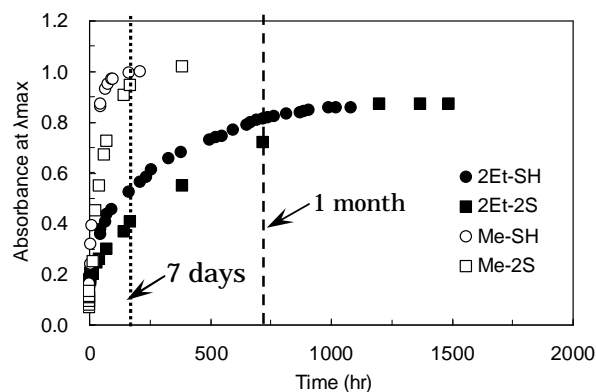


図 2 吸収波長( $\lambda_{\text{max}}$ )での吸収変化

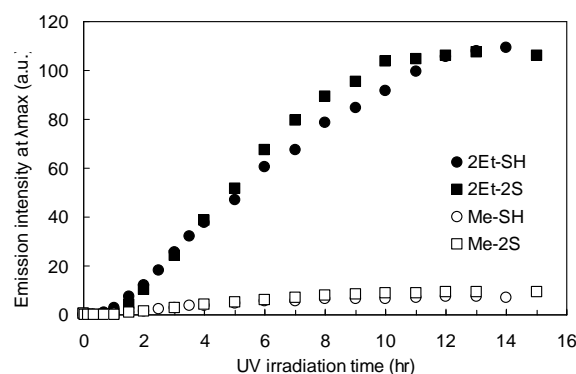


図 3 UV 光照射時間に対する蛍光強度変化

## 【文献】

1. M. Han, and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 10951-10955
2. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394