

アゾベンゼン単分子膜の光スイッチ機能

(東工大・総理工¹, 理研・揺律機能²)○石川 大輔¹, 本田 拓夢¹, 伊藤 英輔², Han Mina¹, 原 正彦^{1,2}

【序】 光によって分子構造、色、接触角などが制御可能なスマートマテリアルの研究・開発は今後さらなる発展が期待される分野である。異なる波長の光を照射することで分子構造が変化するフォトクロミック化合物であるアゾベンゼンは紫外・可視光の照射による可逆的なトランス-シス異性化と化学修飾が容易であることから、その物性と応用展開の観点から広く研究されている。一方、機能性表面の作製方法として、自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) は有機分子を用いて簡便に作製可能であるという特長を持ち、固体表面の修飾手法として広範の分野において研究対象となっている。しかしアゾベンゼン SAM は密に配列するため、異性化における構造変化に必要な自由体積が十分に存在せず、光照射しても異性化がほとんど起こらないことが知られている[1]。またアゾベンゼン誘導体のシス→トランス異性化は熱によって数分から数時間で進行し、そのシス体寿命は一般に非常に短い。本研究では、アゾベンゼン SAM の可逆的な異性化反応の光制御およびシス体寿命の制御のため、アゾベンゼンのオルト位にバルキー置換基を導入したアゾベンゼンチオール の設計・合成を行い、これらを用いた金基板上 SAM の光照射および熱戻りによる異性化の挙動を評価した。

【実験】 オルト位に 2 つのエチル基を導入したアゾベンゼンチオール 2Et-SH とオルト位に置換基を持たない Me-SH を合成し、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析、HRMS などを用い、同定を行った (Fig. 1)。SAM は 2Et-SH と Me-SH のジクロロメタン溶液に金基板を 24 時間浸漬することで作製した。作製したアゾベンゼン SAM について、まず SAM 形成のキャラクター化を XPS 測定から行い、続いてその異性化挙動を UV-Vis 吸収スペクトル、水接触角測定から評価した。

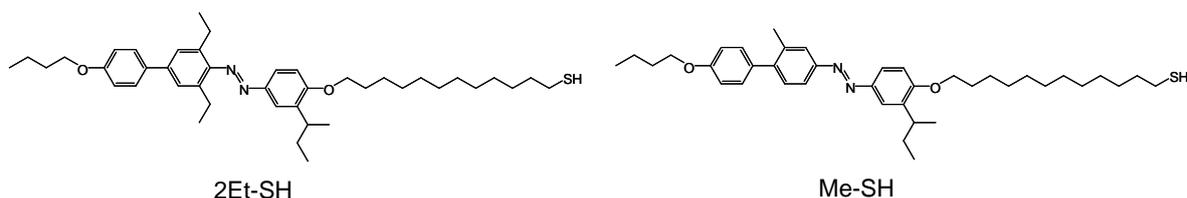


Fig. 1 Molecular structure of 2Et-SH and Me-SH.

【結果と考察】 XPS 測定から各アゾベンゼンチオール分子が金表面に対して S-Au 結合を形成して化学吸着していることを確認した。2Et-SH SAM について、N1s ピークは 399.8 eV、S2p ピークは 163.2、162.0 eV に現れ、これらの値は過去報告されているアゾベンゼンチオール SAM の測定結果と良い一致を示した[2]。

2Et-SH SAM は 250 nm と 350 nm 付近でアゾベンゼンの π - π^* 吸収バンドを示し、溶液の吸収スペクトルに比べ、約 4 nm 程度ブルーシフトした。この SAM に紫外・可視光を照射した後に吸収スペクトルを測定したところ、 π - π^* 遷移に由来する吸収帯に顕著な変化が現れた (Fig. 2)。また、2Et-SH SAM の水接触角は、SAM 作製直後は約 94° を示したが、紫外光照射後に約 90° まで低下し、その後可視光照射によって約 91° まで増加した (Fig. 3)。これらの結果は SAM 中においてアゾベンゼンが十分に異性化していることを表し、アゾベンゼン部位の周囲に異性化のための自由体積が存在することを示している。トランス→シス異性化における SAM の光異性化率は、2Et-SH が $88 \pm 5\%$ 、Me-SH が $45 \pm 2\%$ であり、過去報告されているアゾベンゼンチオール SAM の異性化率 (5% 以下) [1] よりも非常に高い値を示した。オルト位に置換基を有する前者の方が高い光異性化率を示したのは、置換基の高さとアゾ基周りのねじれによって SAM 中のアゾベンゼン分子の周囲に自由体積がより多く確保できるためと考えられる[3]。

紫外光照射により十分にシス体にしたアゾベンゼン SAM を暗室・室温で放置し、シス→トランス熱戻り異性化速度を吸収スペクトルから評価したところ、2Et-SH は Me-SH よりもその速度が低く、シス体が長寿命であることがわかった。また 2Et-SH と Me-SH のジクロロメタン溶液中におけるシス体半減期は、前者が 380 時間、後者が 13 時間であり、したがってオルト位に置換基を導入するとシス体が長寿命化できることが明らかとなった。これはオルト位の置換基が立体障害となって異性化における構造変化を妨げるためと考えられる[4]。

以上より、アゾベンゼンのオルト位への置換基導入が異性化率の向上とシス体の長寿命化に非常に効果的であることがわかった。本発表ではこれらの結果を総括して報告する。

【参考文献】

- [1] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **438**, 213.
- [2] M. Onoue, M. R. Han, E. Ito and M. Hara, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 3999.
- [3] M. R. Han, D. Hashizume and M. Hara, *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online*, 2006, **62**, O3001.
- [4] M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito and M. Hara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3598.

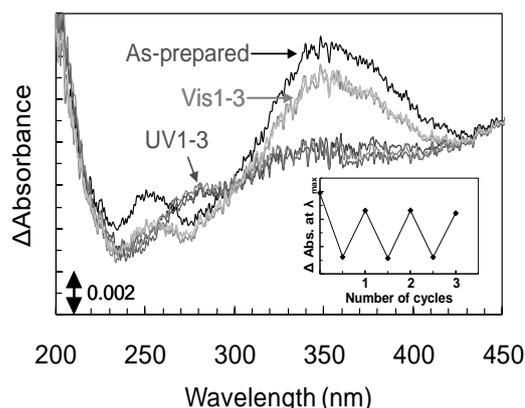


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of 2Et-SH SAM upon UV and visible light irradiation.

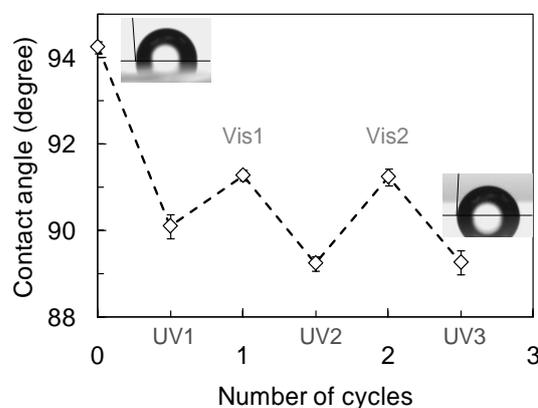


Fig. 3 Reversible switching of contact angle for water of 2Et-SH SAM.