

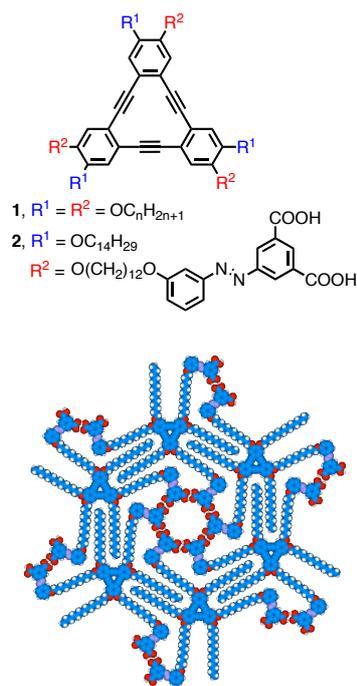
2D16

アゾベンゼン部位を含むデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の多孔性二次元ネットワーク: 空孔へのゲスト吸着に及ぼすアゾベンゼン部位の影響
(阪大院基礎工¹, KU Leuven²) ○田原一邦¹, 犬飼晃司¹, Jinne Adisoejoso², Steven De Feyter², 戸部義人¹

最近、固体表面において分子の自己集合により形成される二次元分子ネットワークにおける化学反応の制御を目的とした研究が盛んになされている。中でも、フォトクロミック分子の表面やその近傍における異性化反応の走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察や、異性化反応を利用した分子ネットワーク構造のスイッチングに関する研究に注目が集まっている。例えば、超高真空下においては、光照射¹、STM 探針からのトンネル電子の注入²または電場による表面でのアゾベンゼンの異性化³の STM 観察に関する研究などが報告されている。また、固液界面ではアゾベンゼン誘導体を用いて、異性化に伴うネットワークの構造変化に関する報告がなされている⁴。今回我々は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴う構造変化を利用した多孔性ネットワークの空孔サイズ制御とゲスト共吸着に与える影響について調査を行った。その結果、アゾベンゼン部位の光異性化に伴いネットワークの一部の空孔サイズが変化し、吸着されるゲスト分子の数が変化することが明らかになったので以下報告する。

ネットワークの構成分子として六つの長鎖アルコキシ基を有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体 **1** を選択した。この分子は有機溶媒/グラファイトの界面において多孔性のハニカム構造を形成することが分かっている⁵。なお、このときアルコキシ基の鎖長を変化させることで、空孔のサイズを制御できることも明らかにしている。この DBA に直鎖のアルコキシ基と末端にアゾベンゼン部位を含むアルコキシ基を交互に導入した分子は、アゾベンゼン部位を空孔中央に配向しながらハニカム構造を形成すると考えた。また、アゾベンゼン部位の吸着状態を安定化させるために、アゾベンゼン部位に二つのカルボキシ基を導入することとした。以上の設計に基づき、アゾベンゼン部位を三つ含む DBA 誘導体 **2** を合成した。合成した **2** の 1-オクタン酸溶液により光異性化挙動について調査したところ、313 nm の紫外光を照射すると 8 分以内で光定常状態に達し、そのときの *cis* 体の割合は 57%であった。

全ての STM 観察は 1-オクタン酸/グラファイト界面にて行った。図 1 a に **2** の *trans* 体が形成する自己集合体の STM 像を示す。一部で構造の特定できない部分が存在するものの、ハニカム構造の形成が確認された。なお、このときアゾベンゼン部位は空孔に吸着され水素結合により環状構造を安定に形成していることが明らかとなった。一方、あらかじめ紫外光を照射し、光定常状態に達している **2** を用いて同様の実験を行ったところ、構造の特定できない領域が多く存在し、一部でのみハニカム構造の形成が観察された。なお、ハニカム構造の空孔に着目すると、全てのアゾベンゼン部位が表面において確認された。そのため、*cis* 体を含む **2** は表面で凝集体を形成するか溶液中に存在しており、*trans* 体のみがハニカム構造を形成したと考えられる。



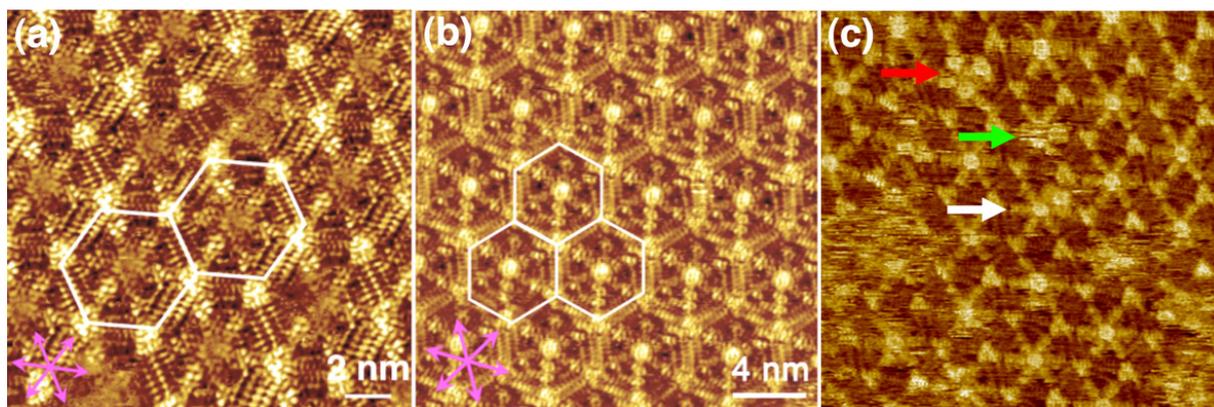


Figure 1. (a) An STM image of a monolayer of *trans*-**2**. (b) An STM image of a monolayer of a mixture of *trans*-**2** and coronene. (c) An STM image of a monolayer of a mixture of **2** and coronene after irradiation of UV light (320 nm) for 10 min. The red, white, and green arrows indicate four adsorbed coronenes, two adsorbed coronenes, and fuzzy pore, respectively.

次に、*trans* 体の **2** とコロネンをあらかじめ混合した溶液を用いて同様の実験を行った。その結果、ハニカム構造の全ての空孔に一分子のコロネンが吸着されることが分かった (図 1b)。なお、光定常状態のサンプルを用いて同様の実験を行ったが、ハニカム構造の空孔におけるコロネンの吸着数に変化は見られなかった。

続いて、固液界面において形成される二次元分子ネットワークに対する光照射を行った。1-オクタン酸/グラファイト界面において *trans* 体の **2** が形成する自己集合体に対し、320 nm の紫外光を 10 分間照射した後、コロネンの 1-オクタン酸溶液を表面に滴下した。その結果、非常に興味深いことに一部の空孔に 2～4 個のコロネンが吸着されることが分かった (図 1c)。また、同時にぼやけた空孔も観察された。吸着されたコロネンの数について、数枚の STM 画像から統計的に分析したところ Table 1 に示す結果が得られた。このことから、アゾベンゼン部位の *cis* 体への異性化に伴い空孔のサイズが拡大し、吸着されたコロネンの数が増加したと考えられる。さらに、上記の 320 nm の光を照射した後の試料に対し 400～420 nm の光を照射したところ、空孔に吸着されたコロネンの数が減少した。これは、*trans* 体への異性化が進行したことを示している。

Table 1. Number of adsorbed coronene molecules at the pore.

number of coronene	<i>trans</i> - 2	after irradiation (320 nm)	after irradiation (400 nm)
1	100%	73%	92%
2	0%	16%	3%
3	0%	3%	0%
4	0%	0.2%	0%
Fuzzy	0%	7.5%	5%

以上のように、アゾベンゼン部位の光異性化を利用することにより、固液界面において形成される多孔性分子ネットワークの空孔サイズを変化させることを明らかにした。

References

- 1) Tegeder, P. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 85.
- 2) Morgenstern, K. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603.
- 3) Hecht, S.; Grill, L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446.
- 4) De Schryver, F. C. et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19636.
- 5) De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613.