

アゾベンゼン化合物の自己組織化単分子膜における異性化特性

(東工大・総理工)

○金田 充至, 石川 大輔, 本田 拓夢, Han Mina, 原 正彦

【序】フォトクロミック化合物は、光や熱の作用により単一の化合物が2つの化学種間を吸収スペクトルの変化を伴いながら、可逆的に変化する現象を起こす化合物である。その中でもアゾベンゼン分子は UV 照射により *trans* 体から *cis* 体へ、熱や Vis 照射により *cis* 体から *trans* 体へとダイナミックな構造変化を伴い異性化することから、光をトリガーとする分子モーターや光記録材料への応用が期待されている[1]。しかしアゾベンゼンを自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer; SAM) として固体表面に修飾する際、アゾベンゼン SAM は密にパッキングし、異性化に必要な自由体積が十分に存在しないため、光異性化がほとんど起こらないことが知られている。この問題は、アゾベンゼン分子が異性化に必要な自由体積を持たせることにより改善されることが過去に報告されている。本研究では、*trans* 体に比べ、*cis* 体の占有面積が大きいことから、*cis* 体の溶液を用いて SAM を形成することにより、自由体積を持たせられるのではないかと考えた。また金基板上で SAM が形成できるようにチオール基を導入し、またアゾベンゼン分子のオルト位にバルクな置換基を導入することにより、安定な *cis* 体を形成できるといふ過去の報告に着目し[2]、シス体の安定性(寿命)が異なるアゾベンゼンチオール(図 1)を用い、*trans* 体、*cis* 体のそれぞれの溶液において金基板上に形成した SAM を *trans*-SAM [3]、*cis*-SAM とし、その異性化挙動について調査することを目的とした。

【実験】オルト位にエチル基を有するアゾベンゼンチオール(2Et-SH)とメタ位にメチル基を有するアゾベンゼンチオール(Me-SH)を 1.0×10^{-4} M となるようジクロロメタンに溶解させた。この溶液を石英セルに入れ、UV 照射を行った後、溶液をシャーレに移し金基板を浸漬させ SAM (*cis*-SAM)を作製した。浸漬中は *cis* 体の状態(*cis*-rich)を保つために、時間を決め UV 照射を行った。浸漬後、SAM 以外の分子を取り除くため金基板をジクロロメタンでリンスし、窒素ガスで乾燥した。この SAM の異性化挙動を UV/Vis 吸収スペクトルで評価し、UV 照射を行わない溶液で作製した *trans*-SAM との比較・検討を行った。

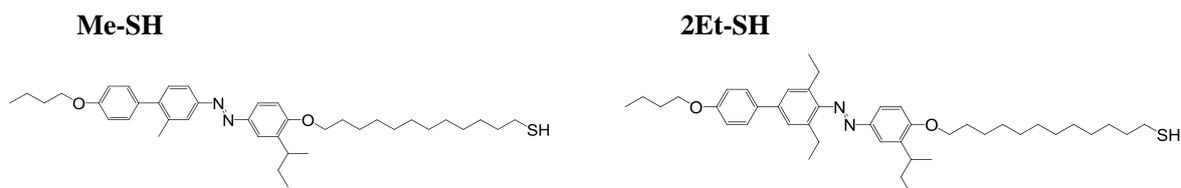


図 1 アゾベンゼンチオールの分子構造

【結果と考察】単分子膜の吸収スペクトル測定により、*trans*-SAM に比べて、*cis*-SAM の方が、(1) UV 光照射による π - π^* 吸収バンドの変化量が大きく、(2) 熱戻りが遅くなることが確認された(図 2)。これは、*cis*-rich 浸漬によりアゾベンゼン分子が自由体積を持つことで、より多くのアゾベンゼン分子が *trans* 体から *cis* 体へと異性化したためと考えられる。次に、UV 光と Vis 光を交互に照射することによって、 π - π^* 吸収バンドが変化することが確認された(図 3)。これは金基板上でのアゾベンゼン分子の構造変化由来と考えられる。

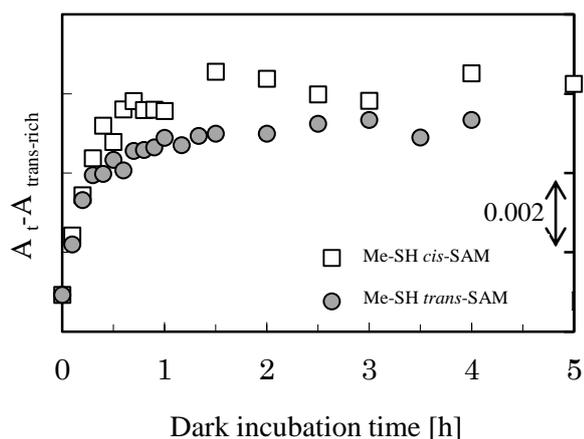


図 2 *Cis*→*trans* 熱戻り異性化における極大吸収波長の吸光度変化(Me-SH)

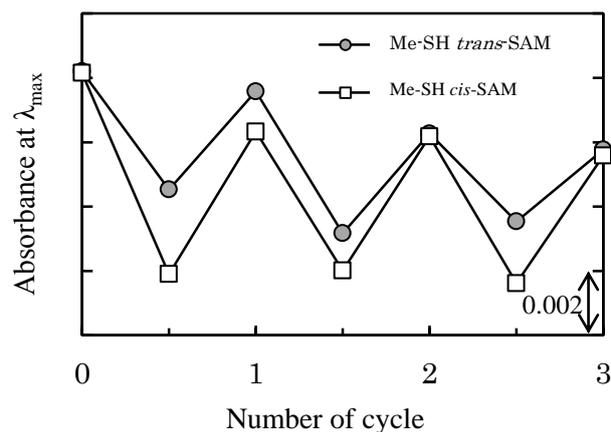


図 3 UV 光と Vis 光の交互照射における極大吸収波長の吸光度変化(Me-SH)

【文献】

- [1]. V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor and M.A. Rampi, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 3455.
- [2]. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394.
- [3]. M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito and M. Hara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3598.