

金基板上アゾベンゼン単分子膜の分子構造変化と表面形態制御

(東工大院・総理工¹, 東工大院・理工², 理研・揺律機能³)石川 大輔¹, Han Mina², 原 正彦^{1,3}

【序】光によって分子構造, 色, さらには物体の形状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. その一つとして我々は異なる波長の光を照射することで分子構造変化(トランス シス異性化)を示すアゾベンゼンを, 固体表面の修飾手法として広く知られている自己組織化単分子膜(Self-assembled Monolayer: SAM)に導入することによって, 光のみで表面機能・形態を制御できる超薄膜の構築を目指している. アゾベンゼンは光刺激による可逆的な異性化反応と芳香環への置換基導入が容易に行えること, また SAM は金属・非金属表面に高配向な分子層を簡便に作製できることが大きな特徴である. しかし従来のアゾベンゼン分子で金基板上に SAM を形成した場合, SAM 中でアゾベンゼン分子が密に配列するために異性化がほとんど起こらず, またシス体の熱力学的安定性が低いためにシス トランス異性化が光照射せずとも非常に速く進行するため, SAM 中での異性化をいかに効率よく制御するかが課題とされていた.

近年, 我々は SAM 中におけるアゾベンゼン分子の光異性化率向上とシス体の安定化のため, アゾベンゼンの芳香環に立体的に嵩高い置換基を導入した新規アゾベンゼン誘導体を設計・合成した. その SAM 中における異性化挙動を評価したところ, オルト位及びメタ位に置換基をもつアゾベンゼンチオールは置換基をもたないものに比べて SAM の光異性化率が高く, またシス体をより長時間保てることが明らかとなった[1].

さらに SAM 中における分子の異性化挙動を原子間力顕微鏡 (AFM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察できれば分子構造変化の可視化が可能となるが, このような前例はごくわずかであり現状では非常に困難であるといえる[2]. 本研究では, Figure 1 に示す非対称アゾベンゼンジスルフィド (Et-2S) を用いて SAM 中アゾベンゼン分子の構造変化を SAM 表面形態の変化として反映させ 観察することを試みた.

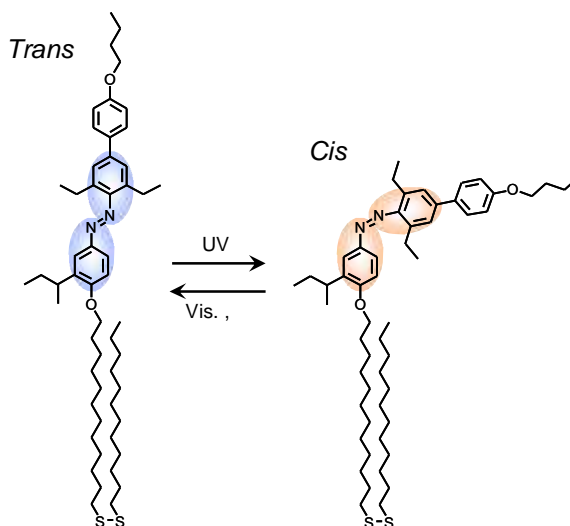


Figure 1 オルト位及びメタ位に置換基を有する非対称アゾベンゼンジスルフィド (Et-2S) の分子構造.

【実験】Et-2S 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 SAM を作製した. 作製した Et-2S SAM について, 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, さらに SAM 中における分子の異性化に伴う表面形態変化を AFM (Nanoscope IV, tapping mode) で観察した. なお異性化させるために照射した紫外光 (365 nm) と可視光 (436 nm) の強度はいずれも 1 mW/cm^2 とした.

【結果と考察】Et-2S SAM に紫外光，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，アゾベンゼンの π - π^* 遷移に由来する 350 nm 付近の吸収帯に繰り返し顕著な変化が現れた (Figure 2) . また，Et-2S SAM 上における水接触角は SAM 作製直後に $93 \pm 1^\circ$ を示し，紫外光照射後 $87 \pm 1^\circ$ まで低下，続く可視光照射によって $91 \pm 1^\circ$ に増加した．このときの Et-2S SAM のトランス シス光異性化率は $87 \pm 7\%$ であり，これらの結果は SAM 中においてアゾベンゼン分子が可逆的に分子構造変化できることを示している．

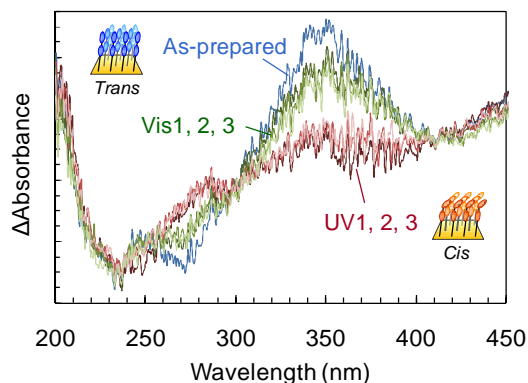


Figure 2 紫外光，可視光照射後の Et-2S SAM の UV-vis 吸収スペクトル .

さらに Et-2S とオルト位に置換基をもたない対照化合物のシス体の熱安定性を比較すると，前者の方がよりシス体を長時間保持できることも明らかとなった．この要因はオルト位に導入した置換基の高さと，その立体障害によりアゾベンゼンが非平面構造となることが，SAM 中で異性を妨げる強い分子間相互作用を緩和して高い異性化率をもたらすと同時にシス トランス異性化における芳香環の回転・反転といった分子構造変化を阻害するためと考えられる [3] .

Et-2S SAM の表面を AFM で観察したところ，Figure 3 (1)に示すような特異な worm-like 形態が SAM 表面全体に見られた．これに紫外光を照射すると worm-like 形態が消失し，続いて可視光を照射すると再び worm-like 形態が出現した (Figure 3 (2), (3)) . このように worm-like 形態はトランス体のとき出現し，シス体のときに消失していることから，この表面形態の変化はアゾベンゼン分子のトランス シス異性化に対応していることがわかる．一方アゾベンゼン部位が同じ構造をもつチオール分子では Et-2S のような worm-like 形態ではなく平坦な表面が一様に見られ，紫外光，可視光照射時の形態変化も非常に乏しいことがわかった．したがって Figure 3 に示すような worm-like 形態の形成と光照射時の顕著な変化はジスルフィド SAM に特有の現象であり，Et-2S 分子が SAM を形成する際にジスルフィド結合が開裂することによって形成されるアゾベンゼン部位とアルキル鎖部位の相分離構造に起因すると考えられる .

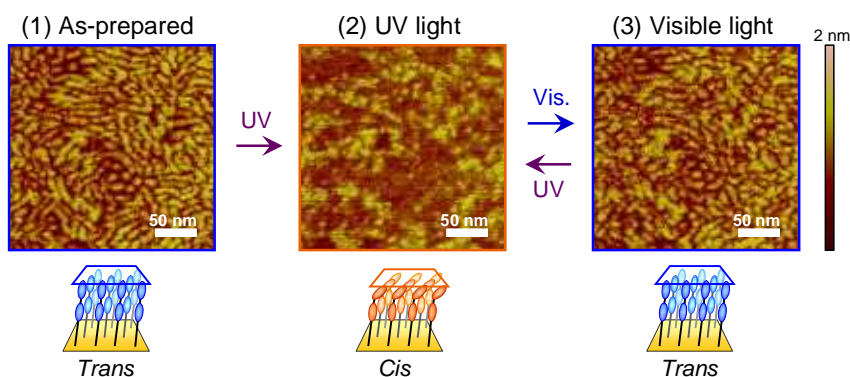


Figure 3 Et-2S SAM の(1)作製直後，(2)紫外光照射後，(3)可視光照射後における表面形態変化 .

【参考文献】

- [1] Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3598-3600.
- [2] Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hanisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 9937-9942.
- [3] Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Han, M.; Hara, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, 49, 06GH12 1-3.