

論文内容の要旨

Integration of Photo- and Redox-Responsive 3-Ferrocenylazobenzene for Construction of Molecular Devices (分子素子の作製を目指した光・レドックス応答性 3-フェロセニルアゾベンゼンの集積化)

氏名 並木 康佑

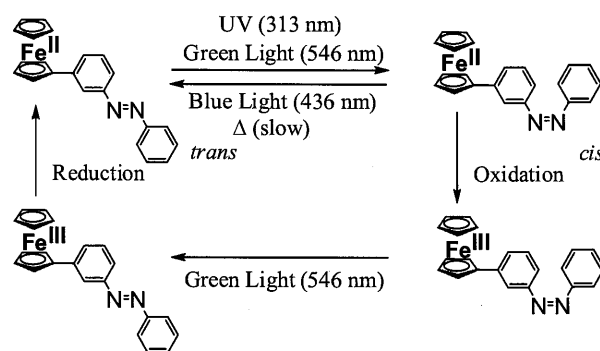
[序]

光によりその物性や形状が変化するフォトクロミック分子は、その特性から光記録材料として注目を集めている。また、フォトクロミック分子の集積化は分子サイズ素子の固体化、高密度化の面で有利な方法であると考えられ、単分子膜、ポリマー、単結晶などの集合体についての研究が盛んに行われている。アゾベンゼンは紫外光、青色光により可逆な *trans-cis* 光異性化を起こす代表的なフォトクロミック分子の 1 つであり、集合体内での分子の光応答や集合体全体の形状、性質制御について数多くの報告がなされている。しかしながら、アゾベンゼンの光異性化を制御するためには紫外光、可視光の 2 光源が必要であり、高密度記録材料として微小領域のアゾベンゼンの光制御を目指す場合に大きな障害となる。本研究では、当研究室で既に報告しているレドックスと 1 波長の緑色光との組み合わせによって可逆に *trans-cis* 光異性化を制御可能な分子、3-フェロセニルアゾベンゼン(**3-FcAB**) を単分子膜やポリマーとして集積化し、アゾベンゼン部位の光、電気化学的制御を試みた。

[3-FcAB の性質と集積場での利用]

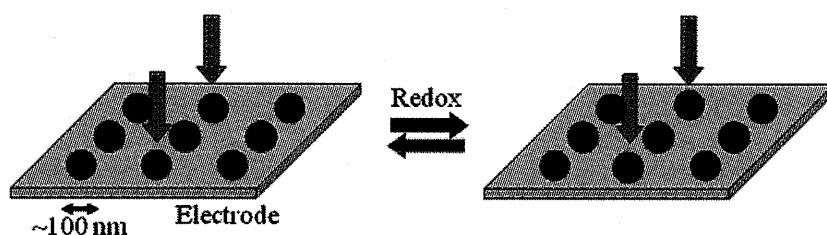
スキーム 1 に **3-FcAB** の光・電気化学応答を示す。**3-FcAB** は通常のアゾベンゼンと同様に紫外光による *trans*→*cis*、青色光による *cis*→*trans* 光異性化挙動を示すほか、緑色光によるフェロセン-アゾベンゼン間の MLCT の励起によっても *trans*→*cis* の光異性化が進行する。さらに、フェロセン部位の酸化により MLCT 吸収体を消失させることで、緑色光照射により還元状態とは逆向きの *cis*→*trans* 光異性化が起こるため、酸化還元刺激を

スキーム 1



組み合わせることにより単一緑色 スキーム 2

光によるアゾ部位の構造制御が可能
な分子である。このような特長を
持つ **3-FcAB** の集積化、高次機能化
を目的として、本研究では **3-FcAB**
の電極表面上への固定化、ならびに
ポリマー化を行い、光、電気化学刺

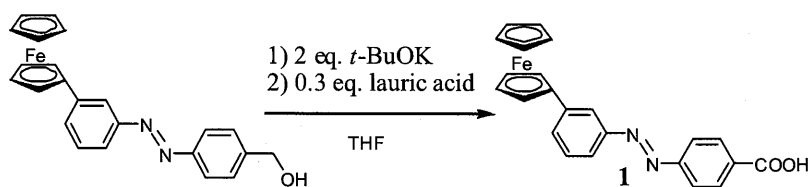


激に対する応答性について検討した。具体的には、本研究では次の 2 点を目標とした。すなわち、
(1) **3-FcAB** を電極表面上へ固定化することによって、電極電位を変化させるだけで光応答性を変化
させることができる新たなスイッチングシステムを開発すること、及び(2) **3-FcAB** のポリマー粒子
化によって、単一粒子での ON/OFF 応答の検出が容易な分子サイズのスイッチングユニットを開発
すること、である。最終的には(1), (2)の組み合わせ、つまり、(2)のスイッチングユニットにより導
電性電極を修飾することによって、緑色光と電極電位により自在に ON/OFF 制御の可能な分子サイ
ズのスイッチングシステムの構築が期待される。以下に(1), (2)の研究について順に概要を紹介する。

[**3-FcAB** 単分子膜の作成]

3-FcAB を単分子膜として透明
電極である ITO (Indium Tin
Oxide)電極上に固定化すること
で、光応答性分子を集積化・固
体化すると同時に電極電位の電

スキーム 3



氣的な制御という簡便な方法での光応答性の制御が可能
な系を構築できると期待される。そのため、ITO と親和性の
高いカルボキシル基をもつ **3-FcAB** 誘導体合成したのち
浸漬法により ITO 電極上に固定化し、電気化学測定及び
UV-vis 吸収測定により膜状態や光異性化挙動について検討
した。その結果、電極電位制御と緑色光照射を組み合わせ
た単一光源での可逆な光異性化制御が可能であることを明
らかにした。

スキーム 3 に従い、新規に合成した 3-フェロセニル-4'-
ヒドロキシメチルアゾベンゼンから一段階の酸化反応によ
り ITO 表面固定用 **3-FcAB** 誘導体である 3-フェロセニル-4'-カ
ルボキシアゾベンゼン (**1**) を得た。同定は ^1H NMR、

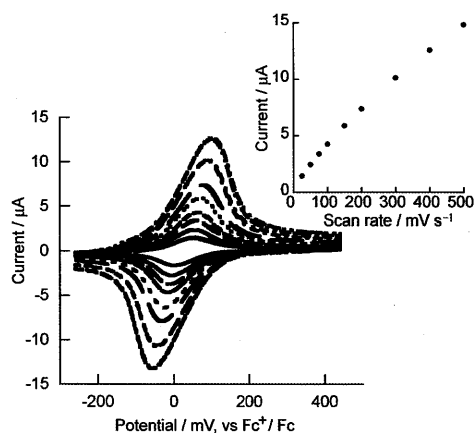


図 1 **1**/ITO のサイクリック
ボルタモグラム。

MALDI-TOF MS、元素分析により行った。**1** はアセトニトリル中、各光定常状態において、365 nm
の紫外光により 59%、546 nm の緑色光により 26%、436 nm の青色光により 13%が *cis* 体に変換さ
れた。このことから **1** が **3-FcAB** と同様の光特性を維持していることが確認された。続いて **1** の 1 mM
エタノール溶液中、ITO 電極を超音波処理し **3-FcAB** 修飾 ITO 電極 (**1**/ITO) を得た。これを作用極
とし、電気化学測定、及び分光電気化学セル中での光照射実験を行うことで **1**/ITO の光、レドック

ス応答性について検討した。

1/ITO は 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄-エタノール中でのサイクリックボルタモグラム(CV)測定において、溶液状態 (+0.06 V) とほぼ同じ +0.05 V vs. Fc⁺/Fc に電極上に固定化されたフェロセン部位に由来する可逆な酸化還元波を示し、そのピーク電流量は掃引速度に比例して増加した(図 1)。また、表面被覆率 Γ (mol/cm²) は 20 分以上の超音波処理により 1.7×10^{-10} mol/cm² で飽和した。

図 2 に 1/ITO の紫外可視吸収スペクトルを示す。紫外領域に観測されたアゾ部位の π - π^* 吸収帯は極大吸収波長が 352 nm であり、これはエタノール溶液中に比べ 27 nm 長波長シフトしていた。また、照射時の UV-vis スペクトル変化から、546 nm の緑色光、365 nm の紫外光により *trans* 体から *cis* 体へ、436 nm の青色光により *cis* 体から *trans* 体への光異性化が進行することが確かめられた。1 の *cis* 体への変換率は 365 nm の紫外光により約 20%、546 nm の緑色光により約 10%、436 nm の青色光によりほぼ 0% であり、いずれも溶液状態に比べて 1/3 程度の値であった。アゾ部位 π - π^* 吸収帯の長波長シフトは分子がレンガ状に重なる J 会合状態をとっているためであると予想され、その立体的な制約によって *cis* 体生成率が低下していると考えられる。

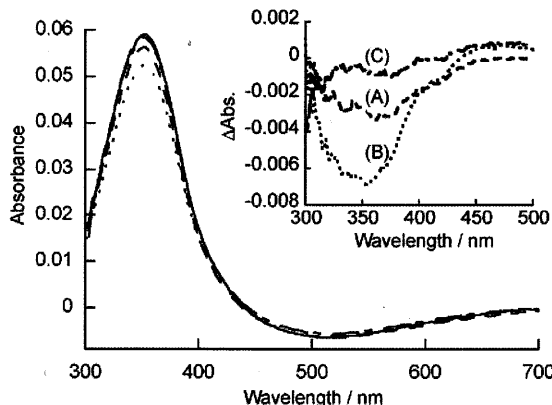


図 2 1/ITO の紫外可視吸収スペクトル (実線) とその照射による変化 (546 nm: 破線, A, 365 nm: 点線, B, 436 nm: 一点鎖線, C)。

[単一緑色光による可逆な異性化制御]

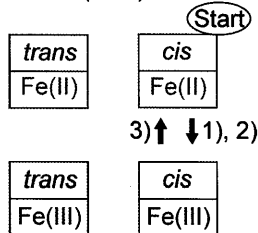
単一緑色光による光異性化挙動については 1/ITO のフェロセン部位の酸化状態を電極電位の保持による電気化学的方法、酸化剤による化学的方法によりコントロールし、UV-vis スペクトルにより照射に伴う *cis* 体の生成率変化をモニターすることで確認した。

電気化学的酸化を用いる場合、副反応による電解質溶液の UV-vis スペクトル変化の影響を除外し、酸化状態での *cis* 体が暗所で安定であることを確かめるため暗実験と照射実験とを組み合わせる測定を行った。

具体的には、*trans*-1/ITO に 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄-アセトニトリル中で緑色光照射を行い *cis* 体を生成させた後、電極電位をフェロセン部位の酸化還元電位より正側に保持することで酸化体を生成させた。続いて暗実験では暗所放置、照射実験では緑色光照射を行い、最後に負側への電極電位保持により還元状態として UV-vis 測定を行った(スキーム 4)。*cis*-1/ITO の酸化体が熱的に安定で照射によって *trans* 体へと変換されるとすれば、照射実験でのスペクトル変化分から暗実験での変化分を差し引くことで *cis*-*trans* 異性化に対応した UV-vis スペクトル変化分が得られるはずである。図 3 に示すように、実際に得られた差スペクトルでは酸化時の照射によってアゾ部位

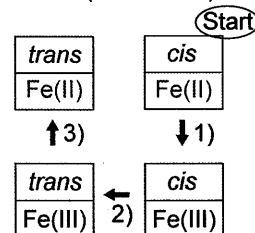
スキーム 4

"Route 1 (dark)"



- 1) Oxidation (0.32 V)
- 2) Dark (5 min, 0.32 V)
- 3) Reduction (-0.08 V)

"Route 2 (illuminated)"



- 1) Oxidation (0.32 V)
- 2) Illuminated (546 nm, 5 min, 0.32 V)
- 3) Reduction (-0.08 V)

の π - π^* 吸収強度が増加、再還元時には再び減少しており、これらはそれぞれ *cis*→*trans*、*trans*→*cis* の光異性化の進行を示している。また、ヨウ素を酸化剤として使用し、酸化時の UV-vis スペクトル変化を直接観測した際にも同様の光異性化挙動が見られた。以上の結果から、1/ITO は電極電位の制御という簡便な方法で緑色光に対する応答をコントロールでき、単一光源による可逆な光異性化を達成できることを明らかにした。

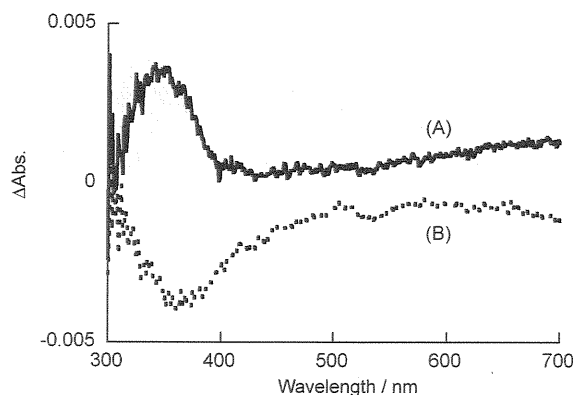
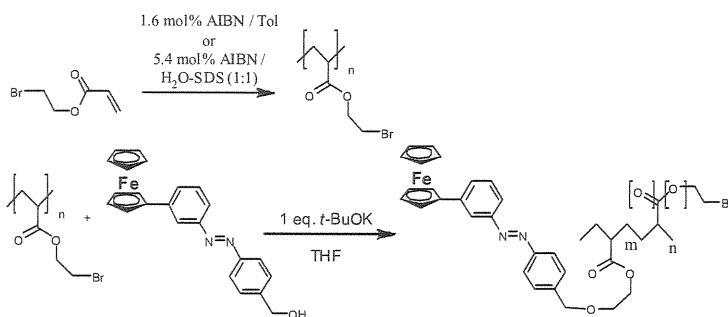


図 3 電気化学的酸化還元を伴った緑色光照射による 1/ITO の紫外可視吸収スペクトル変化 (A: 酸化時, B: 再還元時)。

[3-FcAB ポリマー]

他の固定化・集積化法として **3-FcAB** の スキーム 5

ポリマー化を試みた。単分子に比べて材料の単位である粒子 1 つのスペクトル変化が大きくなるため、光異性化のシグナルを粒子ごと、独立に検出することが可能になると考えられる。また、前述のように多様な光応答性を持つ **3-FcAB** をポリマー化することで、励起光の種類を変えることにより



より運動モードを変換できる材料としての応用も期待される。具体的には、**3-FcAB** ポリマーの球状粒子を作製し、構成する **3-FcAB** ユニットの光応答性の集積化による変化、及びポリマー自体の形状の光応答性について検討することとした。フェロセンを含むアクリルモノマー分子ではラジカル重合反応が進行しなかったため、**3-FcAB** ポリマーは以下のように合成した。スキーム 5 に従いブromo基をもつアクリル酸誘導体を合成した後、定法に従いラジカル開始剤による乳化重合及び溶液重合を行い、続いてエーテル合成により **3-FcAB** を導入することで **3-FcAB** ポリマーを得た。溶液重合で得られたポリマーは各種溶媒に易溶、乳化重合法により得られたポリマーは THF、クロロホルム、1,4-ジオキサンに微溶であり、顕微鏡及び SEM 観察の結果、乳化重合法では 20 nm、溶液重合から THF 溶液の再沈殿によっては 0.3 μm 程度 (図 4) の均一な球状粒子が生成することが分かった。このポリマー合成法では **3-FcAB** の導入率を変えることにより容易に分子間相互作用の制御が行えるため、光応答性ポリマーの作成に有利である。

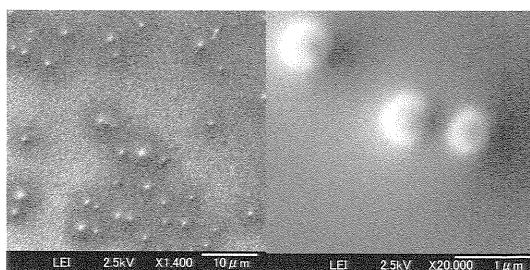


図 4 **3-FcAB** 粒子の SEM 画像。

また、このポリマーは分子会合により *cis*-体の生成率は溶液状態よりも低下したものの、固体状態において紫外、緑色、青色光による光異性化挙動を示した。このことから、作製したポリマーは多感応なスイッチングユニットとして利用可能であることが分かった。