

平成22年 5月14日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350097
 研究課題名(和文) フルオロアルキル基を有するアゾ色素の開発と単分子膜型分子メモリーへの応用
 研究課題名(英文) DEVELOPMENT OF AZO DYES HAVING PERFLUOROALKYL GROUP ORIENTED FOR MONOLAYER TYPE MOLECULAR MEMORY
 研究代表者
 川瀬 徳三 (KAWASE TOKUZO)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
 研究者番号：60152956

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分子膜型分子メモリーを念頭に、強固で緻密な単分子膜形成をターゲットとしたフルオロアルキル基含有 Methyl Yellow 型のアゾ色素を分子デザインした。単分子膜形成に、フルオロアルキル基の促進効果が明らかになった。*N*-メチルグリシンを親水基とし連結型構造を持つアゾ色素において、さらなる配列促進効果が得られ、連結鎖の鎖長に最適値が存在した。自己集合単分子膜についても分子デザインを行い、金基盤への SAM 膜形成に適した末端 SH 基を有する Methyl Yellow 型のアゾ色素の開発も行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, with in mind in molecular memories based on organic monomolecular or LB film, novel Methyl Yellow type azo dyes were molecular-designed by introducing fluoroalkyl groups to achieve the strong and close-packing monolayer formation. Based on the surface pressure-area measurements, it was made clear that the fluoroalkyl group can effectively enhance the monomolecular film formation. Furthermore, fluoroalkylated azo dyes having *N*-methyl-glycine segment as a hydrophilic group and Gemini structure highly attained both alignment controlling and close-packing in monolayer of azo dyes, and the most suitable chain length of Gemini structure was determined. With respect to Self-Assembled monolayer formation on to Au base, Methyl Yellow derivatives having both fluoroalkyl and terminal SH groups were also developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	12,000,000	3,600,000	15,600,000

研究分野：有機合成化学・界面材料学
 科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：(1) アゾベンゼン色素 (2) フルオロアルキル基 (3) Methyl Yellow
(4) 有機メモリー (5) 表面圧-面積曲線 (6) Gemini 構造
(7) 展開単分子膜 (8) 自己集合単分子膜

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼン誘導体は、光照射により可逆的にシストランスの構造変化をする光応答性分子であることから、光メディア (CD や DVD) の記録膜材料、リアルタイムホログラフィー、二次非線形光学効果などの光機能性材料として注目されている。

Iwamoto らは、アゾベンゼンを含む展開単分子膜にある波長の光を照射すると、アゾベンゼンがシストランスの構造変化をおこし、分子内の電子が動的に変化して、この部分の電束が微視的に時間変化し変位電流が流れることを報告している。光の入力を電気的な出力として得られる変位電流は興味深いものであり、分子レベルでのメモリー素子や光スイッチとしての応用が期待できる。

2. 研究の目的

アゾベンゼンのシストランスの構造変化による分子レベルでのメモリー素子や光スイッチのシステムをさらに効率的にするには、配向の制御された LB 膜とすることが有用と考えられるが、ベースとなる単分子膜は膜厚が薄いため固体基盤上へ移し取る際に膜の欠損を生じやすい。実際の素子への応用を考えると、配向の制御された強固で緻密な単分子膜をいかに形成するかが重要である。

本研究では、強固で緻密な単分子膜を形成させるという観点から分子デザインを行い、界面および表面に吸着性の高い-COOH や-SH のような官能基とパーフルオロアルキル基を有する、展開単分子膜および LB 膜、さらに自己集合単分子膜 (SAM) に適した Methyl Yellow 誘導体を開発するとともに、それらが作る単分子膜への影響について、 π -A 測定を中心に界面科学的な見地から詳細に検討し、その成果を基に単分子膜を基礎とする分子メモリーへの展開を図る。

3. 研究の方法

(1) アゾベンゼンを基本構造とする材料分子の単分子膜形成をより強固にする分子デザインを行う。

(2) $C_3F_7 \sim C_8F_{17}$ の直鎖フルオロアルキル基 (Rf) を導入した各種アニリンを合成し、ジアゾ化およびカップリングにより親水性の官能基を有する Methyl Yellow 型の含フルオロアルキルアゾ色素を合成する。

(3) 合成した各種の Rf 基含有アゾ色素につ

いて、界面材料としての以下の基本物性を測定する。

① COOH 基型について、水溶液の表面張力測定から、界面活性剤としての気/液界面への吸着挙動の特性を明らかにする。

② 表面圧-面積曲線を測定し、表面におけるアゾ色素のパッキングにおよぼすフッ素化の影響を明らかにする。

③ 水面上で形成した展開単分子膜について、ブリュースター顕微鏡 (BAM) を用いて表面観察を行い、フルオロアルキル鎖長と形成される単分子膜構造との相関を解析し、フルオロアルキル基の重要性ならび会合への効果を明らかにする。

④ Rf 基+アゾベンゼン+親水基を複数個連結した Gemini 構造を開発し、表面圧-面積曲線測定および BAM 観察などを行う。

⑤ ガラス・金・高分子 (PET など) 基板上に LB 膜を作製し、膜構造解析より Rf 鎖長に伴う変化を明らかにする。

⑥ 吸着性の高い官能基 (SH 基) を有するアゾ色素を開発し、金基質への自己会合型単分子膜 (SAM) を形成させ、その膜構造について種々の界面解析から、展開単分子膜との違いを検討する。

⑦ 金基板上に作製した単分子膜 (LB 膜および SAM 膜) について、単分子膜を基盤とした分子メモリー開発への応用を検討する。

4. 研究成果

(1) 分子デザインのコンセプト

本研究における、アゾベンゼンを基本構造とする材料分子の単分子膜形成をより強固にする分子デザインの考え方を述べる。

アゾベンゼンは、分子内の 2p 軌道全体が共役をした平面構造であり、分子の π 共役を強くすることは平面性を高め、結果として、強固な単分子膜を可能とする。本研究では、 π 共役を高めるため、一方のベンゼン環上に電子供与基 (D)、他方に電子吸引基 (W)、いわゆる分子内 CT 構造の導入をデザインした。

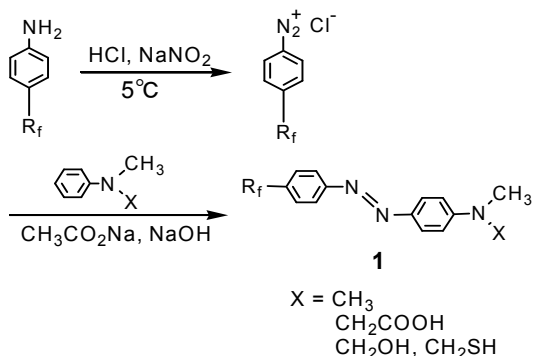
$N(CH_3)_2$ 基を D として導入することで、分子内 CT により N 原子の非共有電子がアゾベンゼンに流れ込み、その結果、電荷移動した $=N^+(CH_3)_2$ の寄与が働き $N(CH_3)_2$ 基自体よりも親水性が上昇することが期待される。

次に、電子吸引基 W に関しては、電子吸引性で分子間相互作用が期待できる官能基として、パーフルオロアルキル基 (Rf) を考え

るた。Rf は σ 結合を通して電子を吸引する (I 効果) 官能基であり、純粋な分子内 CT とは言いがたいが、Rf = CF₃ について MO 計算した結果、COOR 基と同程度 N(CH₃)₂ 基から電荷が移動することが示唆された。さらに、Rf 基はアルキル基間よりは弱いものの、短鎖でも分子間の疎水性相互作用が期待できること、および剛直であり、アゾベンゼンの単分子膜形成にとって立体的に有利であると考えた。

本研究では、パーフルオロアルキル基 (Rf = CF₃, C₃F₇, C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇) を有する各種 Methyl Yellow 誘導体を **Scheme 1** に示すように合成し、水表面における展開単分子膜および SAM 膜形成について調べた。

Scheme 1



(2) Perfluoroalkyl 基含有 Methyl Yellow

まず、Methyl Yellow の電子状態に及ぼす Rf の影響を ¹H NMR および UV 測定から検討した結果、フッ素の電子吸引性は Rf = C₃F₇ で一定となり、これ以上に長くなっても電子的な効果は変わらないことが分かった。

次に、水表面における単分子膜形成への Rf 導入の影響を π -A 測定により検討した。各種 Rf の 1.0×10^{-4} mol/l を調製し、展開量 100 μ l, バリアスピード 0.2 mm/s, 25°C で π -A 測定を行った。**Fig. 1** に測定結果を示す。

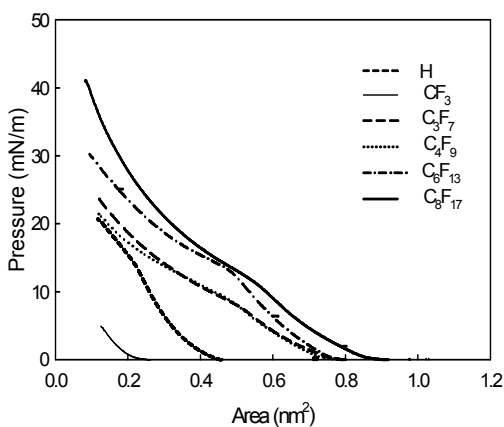


Fig. 1 Effects of Rf length on π -A curves at 25°C.

Rf = CF₃ は明らかに他とは異なる挙動を示したが、その他の Rf (C₃F₇, C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇) では、Rf の導入により、曲線が立ち上がる (lift off) 面積は大きくなった。Methyl Yellow の -N(CH₃)₂ 基の親水性はそれほど大きくないことから、低圧で形成される気体膜において、水面上に立ち上がっているのではなく、寝た状態であると考えられる。圧縮により気体膜から液体膜へと変化する際、Rf 基は剛直で嵩高いため、相互作用の始まる lift off 面積が大きくなったと考えられる。

さらに、同一分子占有面積における表面圧は高くなっており、特に Rf = C₆F₁₃ 以降で明確な表面圧の上昇が認められ、期待通り単分子膜の分子配列の制御にフルオロアルキル基が有効であること (単分子膜形成の強化) が示された。

この測定から求めた分子占有面積 A₀ を見ると、Rf = CF₃ を除き、Rf の種類に関わらず分子占有面積は ~ 0.5 nm² であり、ほとんど差はなかった。

(3) N-Methyl glycine 骨格を親水基とする Perfluoroalkyl 基含有 Methyl Yellow

(1) に示すように、固体単分子膜形成が強化されたが、膜の圧力は最大でも約 40 mN/m (Rf = C₈F₁₇) であった。その理由として、Methyl Yellow の親水性が低く、膜を形成する際に親水部が水に深く入りこまず、しっかり固定されていないことがあげられる。

そこで、単分子膜におけるさらなる分子配列 (配向) 制御を目的として、親水性を高め、単分子膜を形成する時に親水性基部分が水表面に入り込み頑丈な単分子膜を形成すると考え、Methyl Yellow の 1 つの Methyl 基に COOH 基を導入した N-メチルグリシン骨格を有する各種フルオロアルキル基含有アゾ色素型界面材料を合成し、表面張力および単分子膜形成へのフルオロアルキル基の影響を検討した。

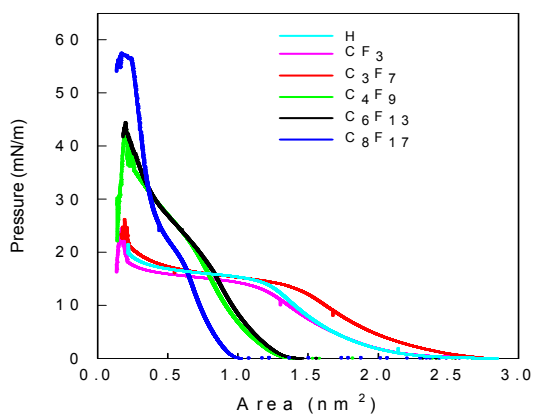


Fig. 2 Effects of Rf length on π -A curves of N-Methyl glycine type at 25°C.

合成した各種 Rf を持つ N-メチルグリシン型について、展開量 $0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 一定とし、 25°C 、バリヤ速度 $0.05 \text{ mm}/\text{s}$ で測定した結果を Fig. 2 に示した。

Rf = H~ C_3F_7 では液体膜までしか形成しなかったが、Rf = C_4F_9 および C_6F_{13} では固体膜形成が認められた。特に、Rf = C_8F_{17} では固体膜が明確に形成され、崩壊圧も $60 \text{ mN}/\text{m}$ にまで達しており強固な膜を形成した。これらの結果から、単分子膜の分子配列制御に長鎖の Rf の導入が有効である。また、 25°C で固体膜を形成しなかった Rf = H, CF_3 , C_3F_7 についても、 5°C で π -A 測定を行い、全て固体膜形成が確認できた。

(4) Gemini 型構造を有する Perfluoroalkyl 基含有 Methyl Yellow

(3) で開発した誘導体は 1 鎖 1 親水基型 (1+1 型) である。単分子膜形成時、分子の疎水性部のパッキング程度が大きいほど、頑丈な単分子膜が形成する。水表面に並んだ時、1+1 型では隣の分子との分子間相互作用が一番重要な因子である。一方、1+1 型をスペーサーで結合させた 2 鎖 2 親水基型 (2+2 型) の Gemini 型構造では、分子間相互作用だけでなく、分子内で働く疎水基間相互作用により 1+1 型よりも強力な疎水基部分のパッキング (単分子膜配列の制御) が期待できる。

そこで、Fig. 3 に示す N-メチルグリシンを親水基としスペーサーで固定された各種パーフルオロアルキル基含有 Gemini 型 (2+2 型) アゾ色素型界面材料 2 を合成し、単分子膜の分子配列制御へのフルオロアルキル基及び Gemini 型構造の効果を検討した。

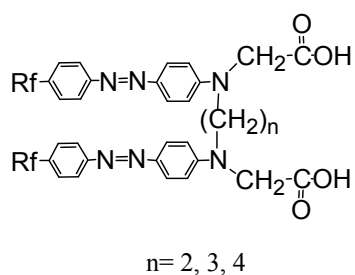


Fig. 3 Gemini type perfluoroalkylated azo compounds.

一般的に Gemini 型界面活性剤の特性として、1+1 型界面活性剤に比べると、『臨界ミセル濃度 (cmc) が 1 桁~2 桁小さい』、『 γ cmc が小さい』などの優れた性質が知られている。実際、1+1 型と Gemini 型の表面張力曲線を比較すると、後者は一桁以上 cmc が小さく、Gemini 型の効果が確認された。

Gemini はカルボキシル基を 2 つ有するが、pH 3 では $\text{N}^+\text{H}-\text{CH}_2\text{COOH}$ で存在する。まず、 π -A 測定には pH 3 の subphase を使用した。Fig. 4 に各種スペーサー長の結果を示す。

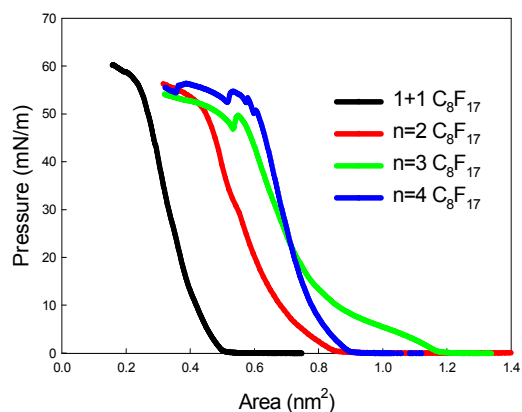


Fig. 4 Effects of spacer length on π -A curves at 25°C (Rf = C_8F_{17}).

いずれの Gemini 型も明確な固体膜を形成した。膜形成挙動を比較すると、 $n=2, 4$ では lift off 後、わずかに非晶性の固体膜 (又は液体膜) を經由するが、 $15 \text{ mN}/\text{m}$ 程度の表面圧で固体膜が形成される。一方、 $s=3$ では lift up が非常に早く、初期に広範囲で液体膜を形成した。

Gemini 型の占有面積は、いずれも 1+1 型 2 分子分 (0.43×2) より小さく、Gemini 型にすることでより密にパッキングしていることが示された。また、スペーサー長が長くなるにつれて、分子占有面積は大きくなった。スペーサー長が長くなるにつれて分子内の相互作用が弱くなるためと考えられる。

(5) 単分子膜形成の評価

より詳細な膜の評価を、

- ① 極限面積 A_0 : 膜分子のパッキング
- ② 崩壊圧: 膜の強さ
- ③ $\Delta A = A_1 - A_0$: 結晶性の膜の形成速度 (A_1 は lift off 面積)

の 3 項目で評価を行った。

その結果、極限面積は $n=2 < n=3 < n=4$ となり、形成した単分子膜は $s=2$ がもっとも密にパッキングしている。崩壊圧では、 $n=2 > n=4 > n=3$ となった。 ΔA では、 $n=4$ が最も小さく、結晶性の単分子膜を早く作っている。これらより、強固で密な単分子膜形成には $n=2$ がもっとも有効と考えられるが、単分子膜形成は圧縮速度や、subphase の温度などのパラメータにも大きく影響を受ける。そこで、 $n=2$ と $n=4$ について測定条件を変えて π -A 測定を行い、形成する単分子膜についてさらなる評価を行った。

LB 膜作製は、通常表面圧 $20 \text{ mN}/\text{m}$ 付近で形成した膜を基盤に移しとることが多い。そこで、表面圧 $20 \text{ mN}/\text{m}$ における接線より得られる分子占有面積を A_{20} とし (Fig. 5)、 $\Delta A' = A_0 - A_{20}$ を求めたところ、 $\Delta A'$ は明らかに $n=4$ が小さく LB 膜作製に適していることが明

らかになった。

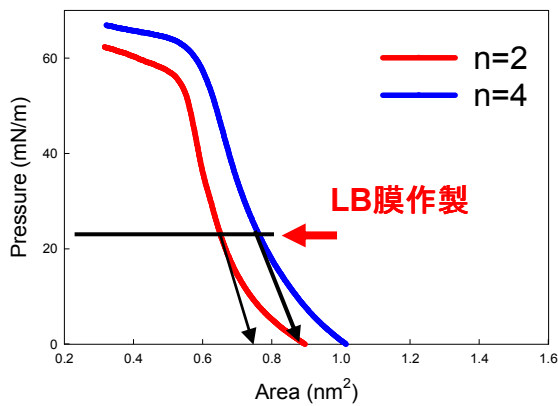


Fig. 5 Comparison of π -A curves (spacer length=2 and 4) at 25°C ($R_f=C_8F_{17}$).

光デバイスなどに用いられる基盤では、NaイオンやClイオンによる汚染を避ける必要がある。このことを考慮して、subphaseに純水 (pH5.9) を用いた場合の1+1型とGemini型について、単分子膜形成挙動を検討した。

逆滴定から、pH 5.9付近ではN-メチルグリシン構造の大部分がベタイン構造をとっている。ベタイン構造では、連結点の窒素にプロトンが付加して親水性が上がり、分子の連結基部分と連結基が、水の中に浸かることで、1+1型、Gemini型のn=2, 3共にlift up面積が極端に小さくなった。

一方、n=4では、連結基が長くなることで、連結基付近の疎水性が上がり、連結基は水中に浸かることが無いため、平面上にきれいに配列された膜を形成し、pH 3の結果と比較しても変化がなかった。

以上より、デバイスを念頭に置いた純水でのLB膜作製には明らかにn=4のGemini型が適していると結論できる。

(6) 自己集合単分子膜(SAM膜)への展開

固体基板上に単分子膜を形成させるには、LB法により展開単分子膜を固体基板上に移し取る方法と、直接固体基板上に自己集合単分子膜(SAM膜)を形成させる方法がある。本研究では、後者のSAM膜形成の立場からも開発を行った。

金基盤へのSAM形成には末端チオールやジスルフィドを有する分子が有効であることが知られている。そこで、Scheme 2に示す金基盤へのSAM形成が期待される末端をSH基としたRf含有Methyl yellow誘導体を目的化合物とした。

SAMを検討する前に、一般的な展開単分子膜の形成挙動を調べる事は有益な情報を与えてくれる。そこで、まずRf = H, CF₃, C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇について、表面圧-面積 (π -A)

測定を行った。結果をFig. 6に示す。

Scheme 2

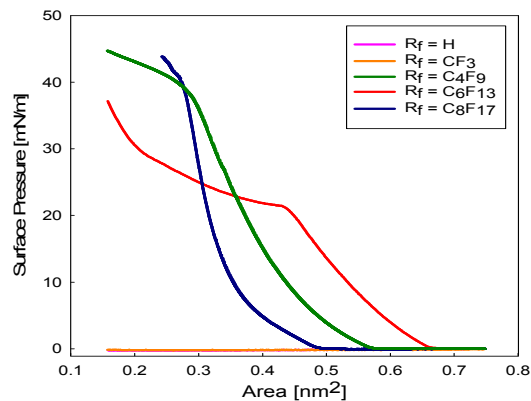
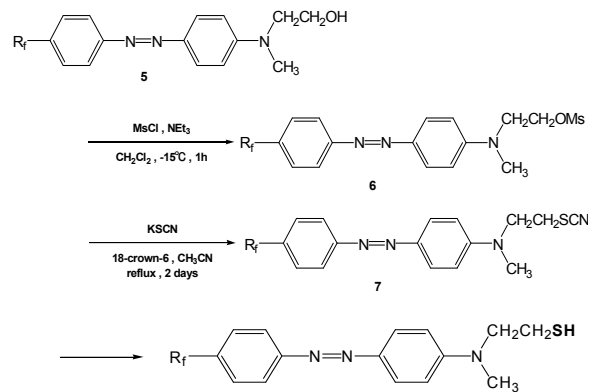


Fig. 6 Effects of Rf length on π -A curves of SH compounds at 25°C.

Rf = C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇では、期待通り明確な単分子膜形成が観測された。これは(2)および(3)のRf基含有Methyl Yellow誘導体(特にグリシン骨格)の π -A挙動とよく一致しており、長鎖パーフルオロアルキル基の導入により、フルオロアルキル基の剛直性が有利に働き、分子が密にパッキングすることを示している。

このことから、単分子膜の形成には、長鎖のパーフルオロアルキル基導入が有効であることが分かるとともに、SAM形成においても同様に有効であることが期待できる。

Rf=CF₃のSH化合物のMASSスペクトル測定を行ったところ、SH体およびSS体の二種類の化合物が同定された。このジスルフィド(SS)化合物は、SH体の一部が空気酸化を受けたため生成したと考えられる。SAM形成においてはジスルフィド化合物、チオール化合物のどちらも有効であり、SAM形成に問題はなく、実際、金基盤上でSAM膜を形成することを確認した。

(7) 今後の課題

本研究では、

- ①Rf 基含有 Methyl Yellow 型
- ②親水基の導入 (N-Methyl glycine 構造)
- ③Gemini 構造

により、強固で緻密な単分子膜形成を目的としたアゾ色素の開発を検討し、配列促進効果や連結鎖の鎖長に最適値が存在することを明らかにするなど一応の成果を得た。現時点では、光メモリーへの展開として LB 膜の作成を行っているが、その詳細な条件や物性評価については今後の課題である。

また、末端 SH 誘導体について、金基盤上での自己集合単分子膜 (SAM 膜) 形成に成功しているが、その配列・配向について検討中であり、機能性評価にはいたっていない。

今後も、光デバイスを念頭に、LB 膜のみではなく SAM 膜についても詳細に検討を続ける予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 川瀬徳三, 三宅貴子, 老田達生, フルオロアルキル基を含有する Methyl Yellow 誘導体の合成と単分子膜形成, 材料技術, 査読有, Vol. 27, No 2, 2009, 41-48

[学会発表] (計 1 件)

- ① 臼井拓也, 三宅貴子, 老田達生, 川瀬徳三, パーフルオロアルキル基含有アゾ色素型界面材料の界面物性に及ぼす Gemini 構造の影響, 2008 年度 色材協会研究発表会, 2008 年 9 月 11 日, 名古屋市工業研究所 (名古屋)

[その他]

雑誌論文①により、平成 21 年度材料技術研究協会論文賞を受賞した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川瀬 徳三 (KAWASE TOKUZO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号 : 60152956

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :