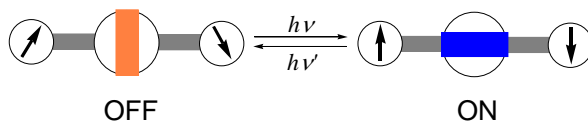
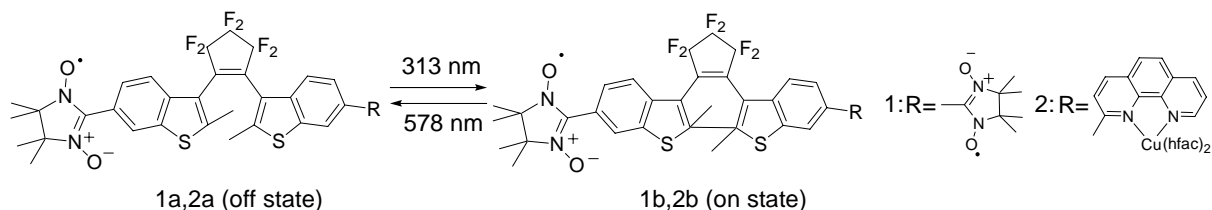


3A08 ジアリールエテンを用いた磁氣的相互作用の光スイッチング
 反応点炭素の軌道の相互変換を用いた制御
 (九大院工・さきがけ) 谷藤 尚貴・松田 建児・入江 正浩

【序】 ジアリールエテンは光異性化反応によって、吸収スペクトルの変化に加えて様々な物理的、化学的性質が変化するフォトクロミック化合物である[1]。このフォトクロミック分子を磁氣的相互作用のカップラーとして用いると磁性的光スイッチングが可能になる。

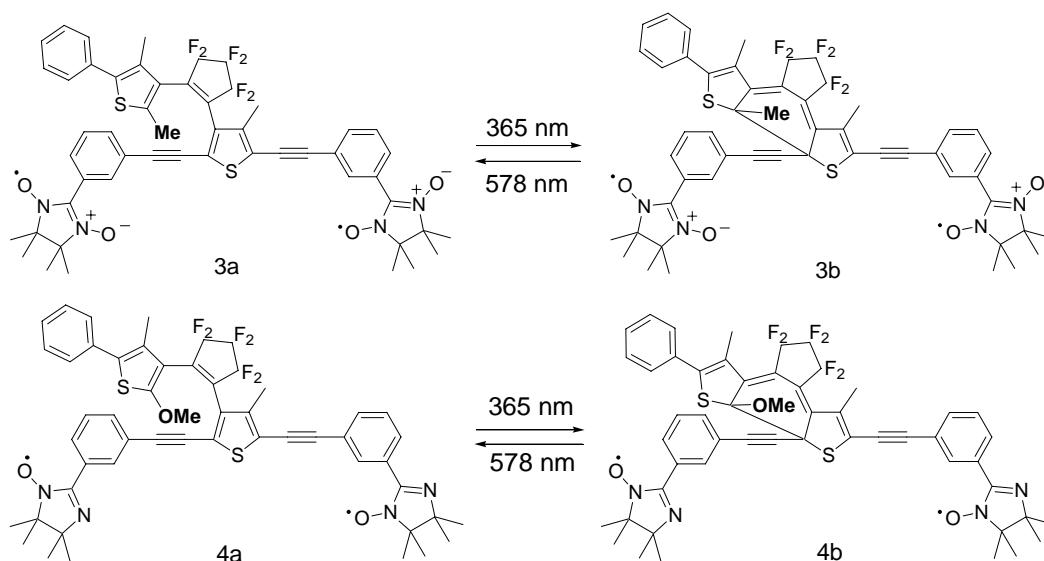


これまでに我々はジアリールエテンに二個の安定ラジカルを配した様々な分子を合成し、フォトクロミック反応による磁性的スイッチングについて研究を行ってきた。それによりジアリールエテンは二個のニトロニルニトロキシドラジカル間、またはニトロニルニトロキシドと金属間の磁氣的相互作用を光によってスイッチング可能にすることを報告してきた[2]。一例として 1a, 2a を挙げる、これらの分子は 313 nm の紫外光で閉環体 1b, 2b に、閉環体は 578 nm の可視光で 1a, 2a にそれぞれ変換されて可逆なフォトクロミズムを示すとともに、二個のラジカル間に disjoint 型(1a, 2a)、non-disjoint 型(1b, 2b)のトポロジー変化が起こりそれに伴う磁氣的相互作用の強度がスイッチングする。



今回我々はジアリールエテン分子上における二個のラジカルの配置を変えた分子を新たに合成し、フォトクロミック反応による磁氣的相互作用のオン-オフの完全なスイッチングが実現したことを ESR スペクトルのシグナル変化から確認することに成功した。

【実験と結果】 新規ジラジカル分子として 3a、4a を合成した。両分子はほぼ同一のステップによって合成したが、最終ステップの反応(アルデヒド ニトロニルニトロキシド)で生



成物の安定性の違いから 3a は二トロニルニトロキシド、4a は一段階酸化されたイミノニトロキシドが主生成物として単離された。

3a、4a は 365 nm の紫外光で閉環体 3b、4b に、閉環体は 578 nm の可視光で開環体 3a、4a に戻る。図 1 に 3a-b の UV スペクトル変化を示す。365 nm の紫外光を照射すると 600 nm に吸収極大を持つピークが出現した。3b と光定常状態の吸収スペクトルから求めた変換率は 58%であった。次に 3b に 578 nm の可視光を照射した際の ESR スペクトルの変化を図 2 に示す。閉環体 3b では 2 個ニトロニルニトロキシドが独立して存在することを示す 5 本線が観測された。これに可視光を照射するとすべて開環体 3a となり、スペクトルは 9 本線に変化した。これは 4 個の等価な窒素のハイパーカップリングに由来し、十分な磁氣的相互作用が存在することを示す。すなわち ESR スペクトルの変化より閉環体 3b は交換相互作用が超微細定数より小さく ($|2J/k_B| < 3 \times 10^{-4}$ K)、開環体 3a は超微細定数より大きい ($|2J/k_B| > 0.04$ K) ことを意味する。結論として 3 は開環体でオン状態、閉環体でオフ状態をとり、150 倍以上可逆に磁氣的相互作用を光スイッチングできる分子であることが明らかになった。さらに 4 ではもう一方のチオフェン環の 2 位の炭素のメチル基をメトキシ基に変えることで光開環反応の量子収率が減少し、開環体 4a に由来する 13 本線のシグナルから光照射によって定常状態における ESR スペクトルがほぼ閉環体 4b のものと思われる 7 本線のシグナルに変化した。

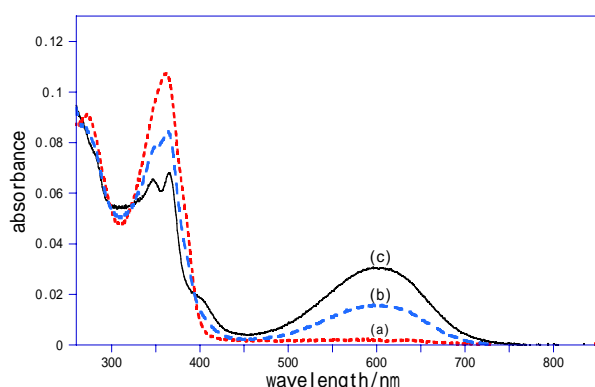


図1 フォトクロミック反応による3の吸収スペクトル変化 (酢酸エチル溶液) (a)開環体3a (b)365 nmの光照射による光定常状態 (c)閉環体3b

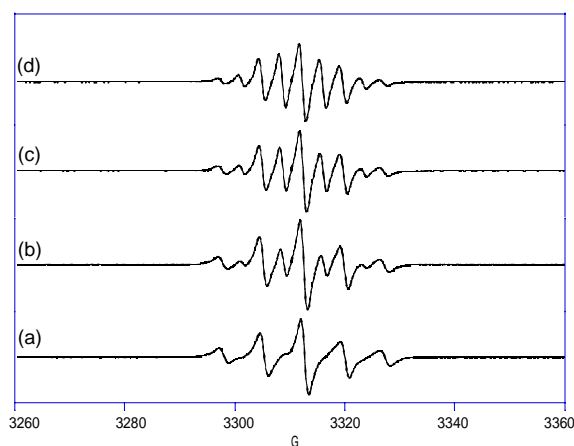


図2 フォトクロミック反応による3aのESRシグナルのスペクトル変化 (トルエン溶液) (a) 3b (b) 365 nmの光を30分照射 (c) 60分照射 (d) 90分照射

この磁氣的相互作用の大きな変化は一方のラジカルをジアリールエテンの反応点であるチオフェン環の 2 位の炭素に結合させたためであると考えた。光閉環反応において反応点であるチオフェン環の 2 位の炭素は開環体で sp^2 、閉環体で sp^3 の混成軌道をとるため、チオフェン環の 2, 5 位にラジカルを配置させたジアリールエテンでは光照射により二個のラジカル間の共役鎖の切断・再結合が可能になるためである。

【参考文献】

- [1] M. Irie, Ed. *Chem. Rev.* **2000**, issue 5, thematic issue on “Photochromism: Memories and Switches”.
- [2] (a) K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16-17. (b) K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi and M. Irie, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11218-11225. (c) K. Takayama, K. Matsuda, M. Irie *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 5605-5609.