

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

フォトクロミック情報処理システムの構築

### 2 研究者氏名: 松田建児

研究員: 谷藤尚貴 (研究期間 H.16.1~H.19.3)

研究員: 上村 忍 (研究期間 H.16.4~H.19.3)

### 3 研究のねらい:

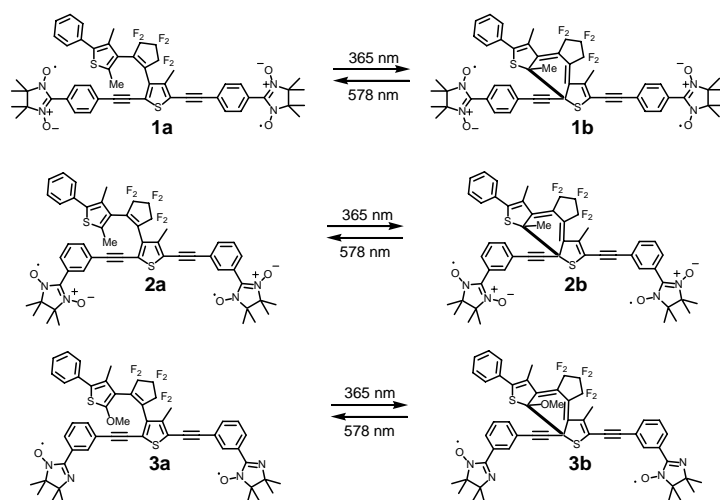
熱不可逆、高い繰り返し耐久性などの特徴を持つジアリールエテンをはじめとするフォトクロミック化合物は光の照射によって色、すなわち吸収スペクトルを可逆に変化させる化合物である。このことはフォトクロミック分子が本質的に双安定性を有していることを意味する。双安定な二つの状態の間では、吸収スペクトルだけでなく様々な物性が変化する。このことを積極的に利用すれば、光スイッチング分子が実現可能である。物性の変化を情報の変化としてとらえると、フォトクロミック反応による光スイッチングは、情報の光スイッチングを行っている事になる。一方で、フォトクロミック分子は情報の発信源としてだけでなく、情報伝達の媒体としてもとらえることができる(図1)。この視点に立てば、フォトクロミック反応により、情報のやり取りをスイッチングすることもできることになる。後者の考え方はより応用範囲が広く、分子を導電性ワイヤーとみなせば、フォトクロミック分子はスイッチに相当することになる。ここでは、このような光スイッチング分子としてのジアリールエテンに着目した研究を展開した。

### 4 研究成果:

#### (1) 磁氣的相互作用の光スイッチング

これまでに我々はジアリールエテンの開環体と閉環体とでの $\pi$ 共役の結合様式の違いにより、ジアリールエテンで連結された2個のニトロニルニトロキンド間の磁氣的相互作用がフォトクロミック反応により、150 倍以上の効率で光スイッチされることを明らかにしてきた。しかし、ワイヤー分子を用いたシグナル伝達では、ジアリールエテン両端の共役鎖が長くなるとワイヤー部分のHOMO がオリゴマーの中心部分に集まってくるので、光反応量子収率が著しく低下するという問題点も明らかとなった。

そこでスイッチングユニットはオリゴマーの中央に配置し、外側にスイッチ部分をつなげる設計をとると良いことを着想し、**1a-3a**について検討を行った。これらの分子では、開環体では共役がつながっているためにラジカル間の磁氣的相互作用の強いON状態を取っているが、閉環することにより共役が $sp^3$ 炭素により切れ、相互作用の弱いOFF状態を取ることが期待される。



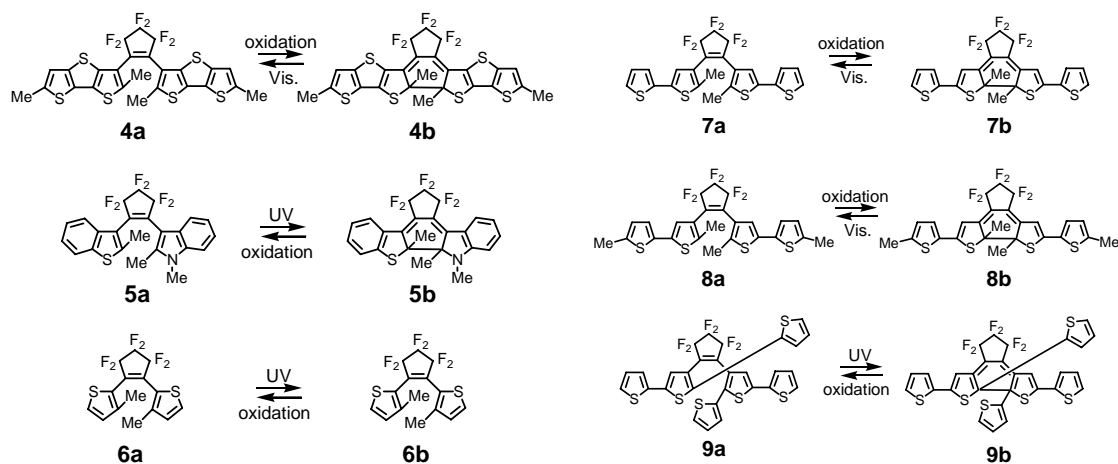
合成した **1a-3a** の光反応性について調べたところ、これらの光反応性は分子構造によって顕著な違いを示すことが明らかとなった。2つのニトロニルニトロキシドを両端のベンゼン環のパラ位で置換した **1a** では、紫外光照射時の変換率が非常に低かったのに対してベンゼン環のメタ位に置換した **2a** では 58%であった。これは **1a** では、両端のニトロニルニトロキシドが、キノイド構造をとりうる形につながっているため、開環体の電子状態が変化しているためと考えられる。反応点のメチル基をメトキシ基で置き換えた **3a** では変換率は 82%まで向上した。これは、メトキシ置換することで、開環反応の量子収率が抑えられたために変換率が高くなったためと考えられる。

**3a** のフォトクロミック反応に伴う ESR スペクトル変化を測定した。開環体では 2つのイミノニトロキシド間に超微細構造定数より大きい交換相互作用が観測されたのに対して、閉環体では  $sp^3$  炭素によって  $\pi$  共役が切断されているために、交換相互作用は観測されず、孤立した 2つのイミノニトロキシドの ESR スペクトルを示した。線形のシミュレーションから見積もったスイッチング効率は 150 倍以上であった。

## (2) ジアリールエテンの電気化学スイッチング

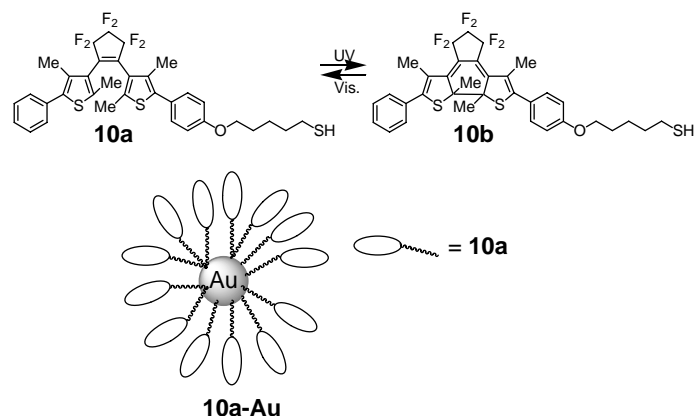
ジアリールエテンの光反応性については数多くの研究例があるが、その電気化学的挙動についてはいくつかの例があるに過ぎなかった。最近、我々はある種のジアリールエテンが電気化学的な酸化により異性化反応することを見出し、その反応機構の検討をすすめた。

検討した化合物を次ページに示す。**4** では電気化学的酸化により閉環反応が、**5,6** では電気化学的酸化により開環反応が進行することが明らかとなった。また、これらの反応性の違いを明らかにする目的で、カチオンラジカル状態の開環体と閉環体のエネルギー差を DFT 計算により求めたところ (B3LYP/6-31G\*), カチオンラジカル状態で、開環体の方が安定な場合は電気化学的開環反応が、閉環体の方が安定な場合には電気化学的閉環反応が進行することが明らかとなった。また、このことは以前に報告されていた分子 **7,8,9** においても成り立つことが明らかとなった。このことは、電気化学開環反応と電気化学的閉環反応が、一般的に起こり、さらにこの 2つが相補的であることを示唆している。



## (3) ジアリールエテン—金微粒子ネットワークでの電導性の光スイッチング

フォトクロミック分子をスイッチング素子として用いることを考えると、外部のシステムとのインターフェイスが必要になる。金属微粒子は、有機物と強い結合を作ること、粒径により物性をコントロールできること、微細加工に適していることなどから、インターフェイスとして適した性質を有している。しかし、金属微粒子上での光反応は、金属による反応のクエンチングが懸念される。そこで、金属微粒子上でのジアリールエテンのフォトクロミズムおよび電気伝導のスイッチングについて検討を行った。



上に合成した化合物を示す。金属には安定性に優れた金を用いた。ジアリールエテン **10a** は末端にチオール基をもち、アルキル基を導入することにより、ジアリールエテン部位と金微粒子を離すことにした。ジアリールエテン被覆金微粒子は塩化金酸を還元する Brust らの方法を用いて合成した。フォトクロミック反応前後での吸収スペクトル変化より、ジアリールエテンのみでは、変換率 87%で効率よいフォトクロミック反応を示すことがわかった。被覆金微粒子のスペクトルでは、金の表面プラズモンに由来する 520nm 付近の吸収が認められた。紫外光照射後によって、プラズモン吸収の存在に関わらず、フォトクロミック反応を示すことが明らかとなった。

以上の研究より、金微粒子上でもジアリールエテンのフォトクロミック反応が進行することが明らかとなった。しかし、電気伝導のスイッチングの研究に展開するためにはアルキル鎖は無い方が良い。そこで新しい分子設計として  $\pi$  共役部分に直接チオール基の付いた化合物 **11a-12a** を合成した。片方だけにチオール基が付いた **12a** で被覆された金微粒子は反応速度の低下は認められたが、反応は進行した。そこで、両方にチオール基が付いた **11a** で金微粒子ネットワークを形成させ、櫛型電極の上において電導性の光スイッチングを試みた(図1)。

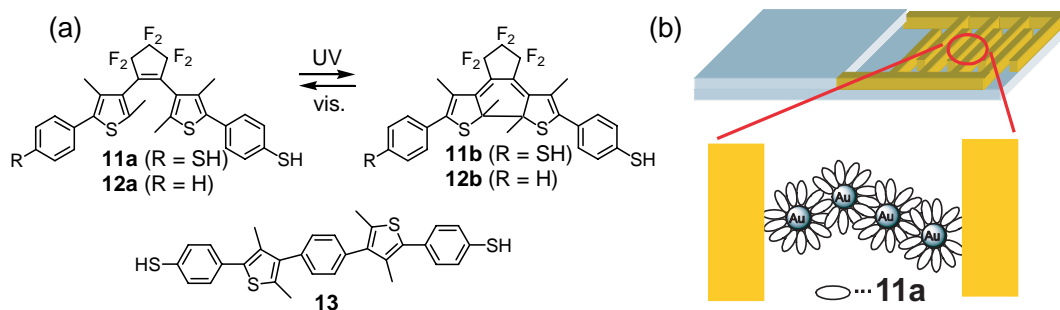


図1 (a) 電導性の光スイッチングに用いた分子と  
(b) 櫛型電極上でのジアリールエテン金微粒子ネットワーク

電導性は紫外光の照射とともに増加し、可視光の照射で減少した。これは、磁性交換相互作用のスイッチングに中心的な役割を果たした  $\pi$  共役系の組み換えが電気伝導にも有効に働いていることを示しており、情報伝達のスイッチングとして一般性を有していることを意味する。

##### 5 自己評価:

磁氣的相互作用の光スイッチングに端を発する情報処理システムの構築の基礎研究をナノデバイスの方向へ展開する研究を行った。新規分子開発と電流スイッチングシステムの開発において新しい成果が得られた。また、電気化学、超分子化学方面の新展開でも成果が得られ、本研究の広がりを予感させる。

## 6 研究総括の見解:

有機分子を用いて情報の伝達をスイッチングするという新しい視点で、いくつかの画期的な研究成果が得られた。フォトクロニズムをスイッチング機能の基盤として、ジアリールエテン誘導体を用いて新しい系を構築し、新しい情報伝達系を実証した。すなわち、磁氣的相互作用のスイッチングあるいは電導性のスイッチングなど画期的な現象を持つ系を創出し、新しいデバイス設計の可能性を示した。さらなる展開として、ジアリールエテン系ではない全く新しい構造を持つネットワークの構築が期待される。

## 7 主な論文等:

### (1) 論文(原著論文)発表 18件

#### [主要なもの5件]

1. T. Hirose, K. Matsuda, M. Irie

"Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes with Amphiphilic Side Chains: Reversible Thermal and Photochemical Control"

**J. Org. Chem.** **2006**, *71*, (20), 7499-7508. (2006, 9) (cover picture)

2. H. Yamaguchi, M. Ikeda, K. Matsuda, M. Irie

"Photochromism of Diarylethenes on Gold and Silver Nanoparticles"

**Bull. Chem. Soc. Jpn.** **2006**, *79*, (9), 1413-1419. (2006, 9)

9. N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda

"New Photoswitching Unit for Magnetic Interaction: Diarylethene with 2,5-Bis(arylethynyl)3-thienyl Group"

**J. Am. Chem. Soc.** **2005**, *127*, (38), 13344-13353. (2005, 9)

14. K. Higashiguchi, K. Matsuda, N. Tanifuji, M. Irie

"Full-Color Photochromism of Fused Dithienylethene Trimer"

**J. Am. Chem. Soc.** **2005**, *127*, (25), 8922-8923. (2005, 6)

18. K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie

"Photochromism of Metal Complexes Composed of Diarylethene Ligands and Zn(II), Mn(II), and Cu(II) Hexafluoroacetylacetonates"

**Inorg. Chem.** **2004**, *43*, (2), 482-489. (2004, 1)

### (2) 特許 1件

発明者: 松田建児、廣瀬崇至、入江正浩

発明の名称: フォトクロミック材料

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2005.3.10

### (3) 受賞 2件

平成16年 3月 日本化学会進歩賞

平成18年10月 野副記念奨励賞

### (4) 招待講演 16件

#### [主要なもの5件]

1. K. Matsuda

"Information Processing Using Diarylethene Photoswitching Unit"

The 2nd Taiwan-Japan Conference on Molecular Architecture of Organic Compound for Functional Designs

Fukuoka, Japan, March 24, 2006

2. K. Matsuda, M. Irie

"Photoswitching of Magnetic Interaction Using Diarylethene Photochromic Spin Coupler"

9th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2004)

Tsukuba, Ibaraki, Japan, October 8, 2004

3. 松田建児

「フोटクロミック化合物を用いる情報処理」

第43回化学関連支部合同九州大会有機合成化学協会九州山口支部推薦依頼講演

北九州市、2006年7月8日

4. 松田建児

「ジアリールエテンの構造制御型フोटクロミック反応」

2005年日本化学会西日本大会ミニシンポジウム「有機機能物質化学の新展開」

山口県宇部市、2005年10月22日

5. 松田建児

「スイッチング素子としてのジアリールエテンの新局面」

日本化学会第85春季年会特別企画「有機光化学の新展開」

横浜市、2005年3月29日