

P607

ジアリールエテンを用いた分子内磁氣的相互作用の光制御

CREST・九大院工 ○松田建児・入江正浩

【目的】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、磁性の光スイッチングが可能になる¹⁾。これまでに我々はニトロニルニトロキシドを2個、ジベンゾチエニルエテンに配したジラジカルを合成し、フォトクロミック反応性、磁性のスイッチングについて報告してきた^{2,3)}。今回は、 π 共役系の長さを調節することにより、スイッチングを ESR を用いて検出することに成功したので報告する⁴⁾。

【実験・結果】開環体 1a は 313 nm の紫外光により閉環体 1b に、1b は 578 nm の可視光で 1a にそれぞれ変換され、可逆なフォトクロミズムを示した。分取した閉環体との比較により、光定常状態での変換率は 99% であることが分かった。

フォトクロミズムに伴う ESR スペクトル変化を追跡した (図 1)。開環体 1a は、複雑な 15 本線を示し、交換相互作用が超微細結合定数と同程度であることを示唆している。366nm の紫外光を照射すると直ちに 9 本線のスペクトルが現れ、光定常状態のスペクトルは 9 本線となった。閉環体 1b において、交換相互作用の値は超微細結合定数よりも十分大きいことを示唆している。開環体由来のシグナルは光定常状態では観測されず、変換率が非常に高いことを反映している。光定常状態に達した試料に対して、520nm 以上の可視光を照射すると元の開環体のスペクトルに戻った。スペクトルのシミュレーションの検討により、開環体と閉環体とで 2 桁程度交換相互作用の変化があることが分かった。

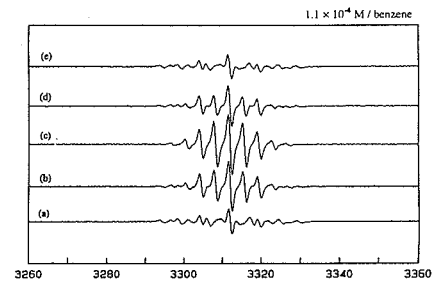
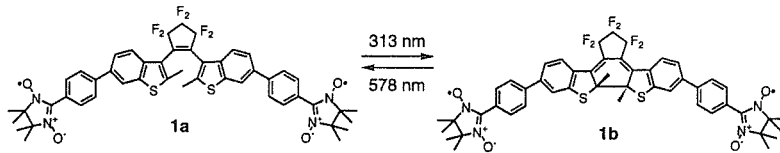


図 1 フォトクロミック反応による 1a の ESR スペクトル変化 (ベンゼン溶液, $1.1 \times 10^{-4} \text{M}$)
a) 初期状態 b) 366nm 光を 1 分照射 c) 4 分照射 d) >520 nm 光を 20 分照射 e) 50 分照射

参考文献 1) M. Irie, Ed. *Chem. Rev.* **2000**, issue 5, thematic issue on "Photochromism: Memories and Switches". 2) K. Matsuda and M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16. 3) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195. 4) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8309.

P608

キラルなジアリールエテンによるネマチック液晶の光誘起ピッチ変化

CREST、阪府大院・工 ○山口忠承・中澄博行
CREST、九大院・工 入江正浩

【目的】不斉なジアリールエテン分子を添加することにより、液晶相が光照射により可逆に相変化するが見出された¹⁾。液晶を用いることにより、ジアリールエテン分子自身の物性変化の変換や増幅が期待され、選択反射を用いた非破壊読み出し可能なメモリー材料への応用が期待される。本研究では、2つのジアリールエテン部位を有する不斉な化合物を K-15 や ZLI-1840 などのネマチック液晶相へ添加し、液晶相のピッチが可逆に変化する系の構築を試みた。

【実験】2個のジアリールエテン部位を持つ不斉なビナフチル誘導体 **1** を合成した。また、比較物質として、不斉なビナフチル誘導体 **2**, **3** を合成した。

【結果】化合物 **1** はヘキサンや酢酸エチル中においてフォトクロミック反応性を示した。この化合物の酢酸エチル中の旋光度は異性化反応に伴って可逆に変化した。化合物 **1** をネマチック液晶 K-15 中に導入し液晶相のピッチ変化を調べた。ピッチ変化測定には Droplet 法を用いた。化合物 **1** は、添加により光照射に伴い大きくピッチ変化をすることが分かった (Figure 1)。化合物 **1** の開環時(10-O)は、液晶相のねじれを示すパターンが認められず、見かけ上ネマチック状態を示すことが分かった。

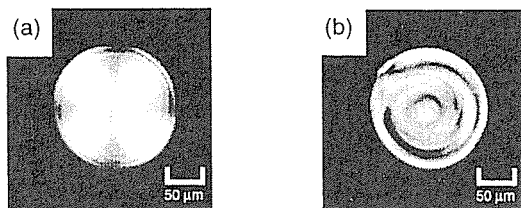
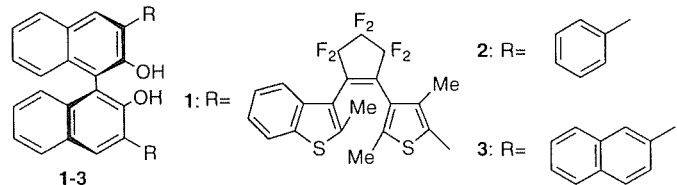


Figure 1. A single droplet of K-15 containing **1** (1 wt-%) suspended in glycerol viewed at 100x magnification between crossed polarizer at 26 °C: (a) before irradiation with 254 nm light; (b) after irradiation with 254 nm light.

【文献】1) T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, and M. Irie, *Chem. Mat.*, **12**, 869(2000).