

論文内容の要旨

レドックス反応により記憶能を制御可能な分子光メモリ,

フェロセニルスピロピランの開発

(Creation of a molecular photo-memory, ferrocenylspiropyran, with the memory depth controllable by the redox reaction)

東京大学大学院理学系研究科

西原 研究室 (無機化学)

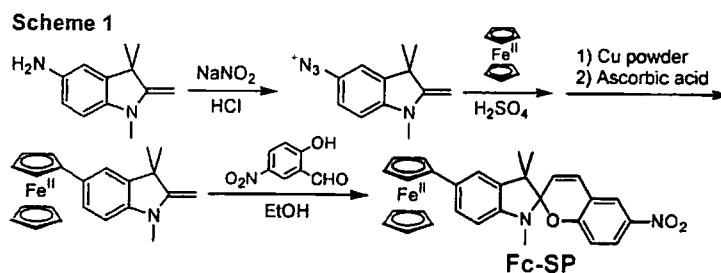
長島 佐代子

【序】

照射する光の色によって分子の構造や色を可逆に変換できるフォトクロミック分子は、分子サイズレベルの光記憶材料として注目され、これまで数多くの研究が行われてきた。このフォトクロミズムの性質を持つコンポーネントと他の物性を持つコンポーネントを一つの分子内に組み込んでそれらの性質を連動できれば、さらに多彩な機能を引き出すことができると考えられる。本博士課程では、そのような多重機能性マルチコンポーネント型分子を創ることを目指し、フォトクロミック分子コンポーネントとしてスピロピラン、レドックス分子コンポーネントとしてフェロセンを共役結合したフェロセニルスピロピランに関する研究を行った。スピロピラン類は紫外光と可視光の照射により閉環体(スピロピラン, SP)と開環体(メロシアニン, MC)の間を可逆に変換することが知られているが、開環体が分子内において共役系でドナー部位とアクセプター部位が結合した構造をとり、大きな双極子モーメントを有しているため、熱力学的な安定形はその骨格上の置換基のドナー・アクセプター効果により大きく左右される。スピロピランにフェロセンを結合して電子的に相関させ、レドックスを利用することで、光生成するメロシアニン体の双極子の安定性を変化させ、光異性化挙動の制御、特に、二つの安定状態間における熱的安定性の逆転を起こさせることで発現する ON/OFF 応答持続性、つまり記憶の「深さ」の制御ができることを見出した。

【合成】

amine体から得られた5-ferrocenyl-1,3,3-trimethyl-2-methyleneindolineを5-nitro-salicylaldehydeとメタノール中で反応させることにより、フェロセニルスピロピラン(6-nitro-5'-ferrocenyl-1',3,3'-trimethylspiro-[2*H*-1-benzopyran-2,2'-indoline], Fc-SP)を新規に合成した。



【光応答性】

閉環体 Fc-SP は各種有機溶媒中において、紫外光照射により開環体 Fc-MC へと、可視光照射により開環体から閉環体へと異性化反応を可逆に起こした(Fig. 1). メタノール中では光定常状態において、異性化効率が 75% であることが ^1H NMR によって見積もられた. Fc-MC の吸収極大波長は溶媒に強く依存し、他のスピロピラン類と同様、溶媒のルイス酸性度を示すパラメーター $E_T(30)$ と良い相関を得ていることがわかった (Fig. 2). Fc-MC はフェロセンの置換していないスピロピランの開環体 MC に比べて吸収極大値が低エネルギー側にシフトしていることは、フェロセンのドナー性により開環体が共鳴安定化されているためと考えられる(Scheme 2). またフェロセンを導入したことによって、各種溶媒において開環体がフェロセンの置換していないスピロピランより安定になり、かつメロシアニン体の熱力学的安定性が増加し、熱による戻りの異性化反応速度に対する溶媒効果が小さくなった。

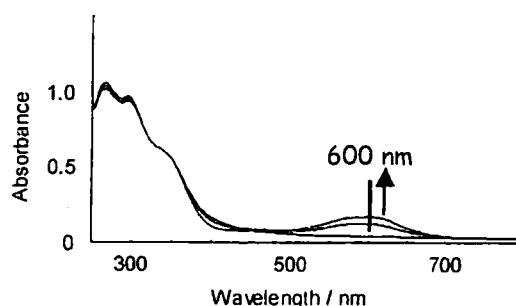


Fig. 1. UV-vis absorption spectral change of Fc-SP in CH_2Cl_2 upon irradiation at 365 nm.

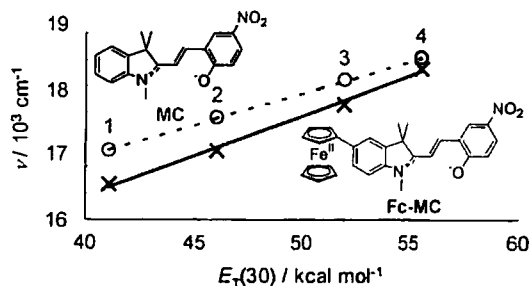
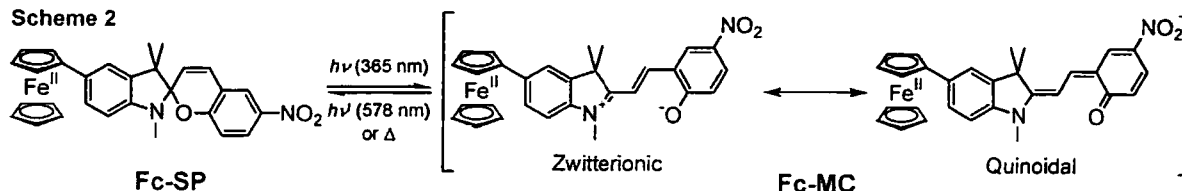


Fig. 2. Plots of the visible absorption maximum wavenumbers for MC (o) and Fc-MC (x) versus solvent parameter, $E_T(30)$. 1: CH_2Cl_2 , 2: CH_3CN , 3: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4: CH_3OH .

Scheme 2



【酸化還元を連動させた光異性化挙動—浅い記憶と深い記憶】

Fc-SP の酸化還元挙動について観察すると、ジクロロメタン中サイクリックボルタモグラムにおいて -0.03V に Fe(III/II) に由来する 2 価 3 価の可逆な 1 電子酸化反応を示した. そこで Fc-SP のジクロロメタン溶液に、フェロセン部位の鉄原子を酸化するのに適当であるジクロロフェロセニウム塩を酸化剤として 1 当量加え、フェロセン部位における鉄を 2 価から 3 価に酸化し、その後紫外光照射を行うと、近赤外領域の吸収が消失したことから開環体が 100% 生成していることがわかった(Fig. 3(a)). この異性化効

率は酸化前の75%に比べて向上しており、フェロセン部位が還元体のときよりも酸化体のときの方が光定常状態における開環体の生成比は高くなっていった。実際に、

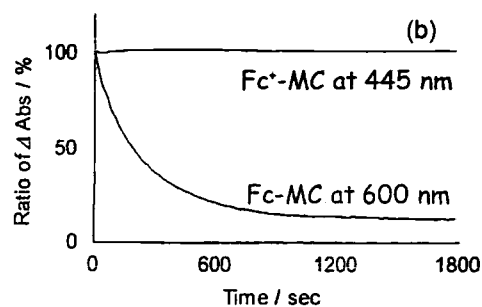
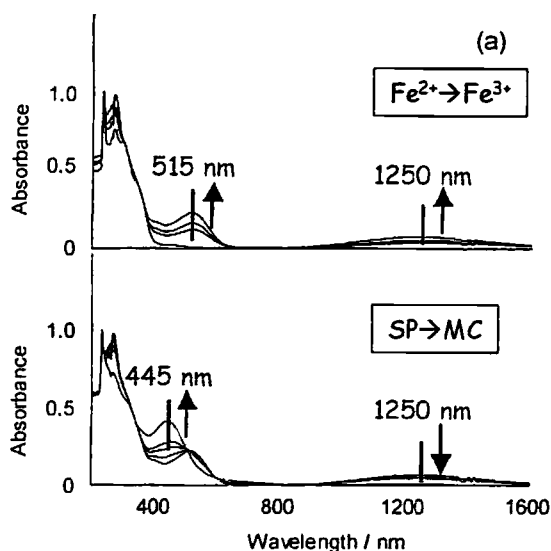
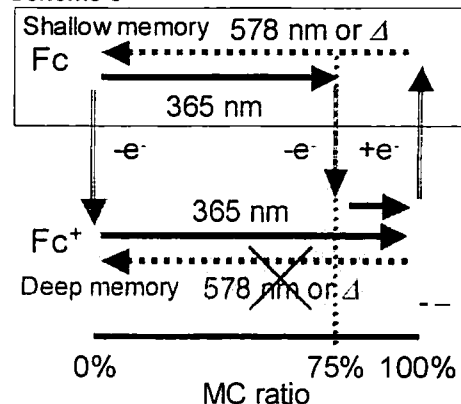


Fig. 3. UV-vis spectral changes of Fc-SP in CH_2Cl_2 upon addition of 1.0 eq. of $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl})_2]\text{PF}_6$ and then upon irradiation at 365 nm (a). Decreases in absorbance at λ_{max} of MC forms at 20 °C in CH_2Cl_2 before and after oxidized with $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl})_2]\text{PF}_6$ and then irradiated with 365-nm light to reach the PSS (b).

Fc-SP に紫外光を照射して、開環体を十分生成させた後、酸化すると、近赤外領域に吸収が現れるが、さらに紫外光を照射すると、その近赤外領域の吸収が消失し、メロシアン体のさらなる生成が起こることも確認されている。この開環体(MC 状態)はいかなる波長の光照射を行っても開環体(SP 状態)への異性化反応は起こらず、また熱による戻りの異性化反応も起こらなかった(Fig. 3(b)). つまりフェロセン部位が還元状態のときには、MC 状態は簡単に SP 状態に戻ることができるが(「浅い」記憶)、フェロセン部位を酸化体にする事で、MC 状態が消えない状況(「深い」記憶)を作り出すことに成功した。この溶液にフェロセニウム部位の鉄原子を還元するのに適当であるデカメチルフェロセンを還元剤として 1 当量加えると、フェロセニウム部位における鉄が 3 価から 2 価に還元され、還元体の光定常状態へと戻り、その後可視光照射または熱によって元の Fc-SP へと戻ることがわかった。つまり酸化体と還元体の異性化効率や安定性の違いを利用し、100%の効率での光異性化を実現することができ、酸化還元を制御するだけで可逆に光異性化をコントロールする単分子系を構築することができた(Scheme 3).

Scheme 3



【電気化学を用いるイオン伝導性ポリマーフィルム内の光異性化制御】

記憶媒体への応用として、ポリマーフィルム内における Fc-SP の光応答性、酸化還元特性についての検討を行った。ポリマーフィルムとしては軟質ポリ塩化ビニルフィルム(膜厚 100 μm)を用い、Fc-SP のジクロロメタン溶液を適量添加し、溶媒留去を行った後、2 枚の ITO 基板で挟み、測定に用いた。

Fc-SP はポリマーフィルム内において紫外・可視光照射によって淡黄色と青紫色間での色変化が起こり(Fig. 4)、溶液内と同様に可逆な異性化反応を示した。また電解質として tetrabutylammonium tetrafluoroborate をポリマーフィルムに取り込ませ、ポリマーフィルムを挟んでいる 2 枚の ITO 電極間にかかる電圧によって、溶液内と同様に、Fc-SP のフェロセン部位の鉄原子における酸化還元反応を可逆に起こすことができることを確認した。そこ

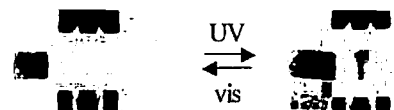


Fig. 4. Color changes of Fc-SP in poly(vinyl chloride) upon irradiation at 365 nm.

で、ポリマーフィルム内での酸化還元を連動させた Fc-SP の光応答性について検討した。酸化還元反応と連動させていない場合と連動させた場合での、視覚的な比較をより行いやすくするため、同一基板内での観察を行った。片方の ITO 基板に切れ込みをいれることによって、同時に同基板内で、片側だけに電圧をかけることができる。左側のみ酸化状態を経由できるようにしたところ、Fig. 5 に示した結果が得られた。まず紫外光照射を行うと、左右共に開環体が生成し(Fig. 5(b))、その後ポリマーフィルムを挟んでいる 2 電極間に 1 V の電圧をかけると、フェロセン部位における鉄原子が 2 価から 3 価へと酸化され、左側のフィルムは開環体が熱的に安定に存在し(Fig. 5(c))、また可視光照射によっても開環体への異性化反応が起こらなかったが、右側のフィルムにおいては、開環体から閉環体への戻りの異性化が起こった(Fig. 5(d))。その後 2 電極間の電圧を 0 V にすることでフェロセン部位における鉄を 3 価から 2 価へと還元すると(Fig. 5(e))、左側のフィルムにおいて開環体は熱または可視光照射によって元の Fc-SP へと戻った(Fig. 5(f))。つまりポリマーフィルム内においても酸化還元反応を利用することで開環体の安定性を制御することができた。このことは、Fc-SP が記憶の消去の可否を制御できる光記憶材料として有効であることを示している。

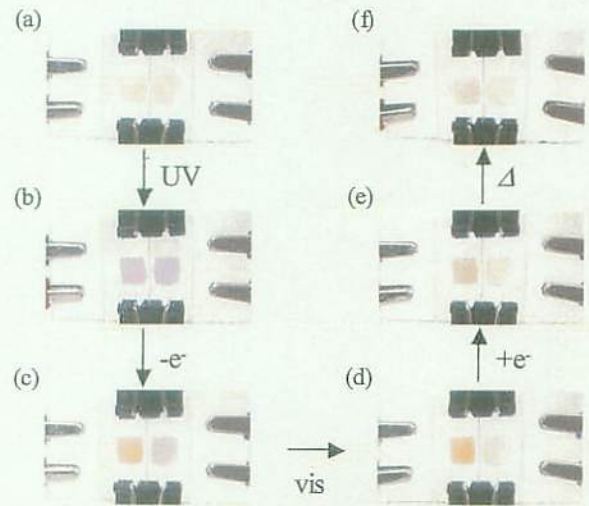


Fig. 5. Optical changes of Fc-SP/PVC films (a) upon irradiation at 365 nm (b), after upon addition of 2 V (c), after upon irradiation at 546 nm (d), and after upon addition of 0 V (e) and left as it is (f).

【結論】

スピロピランとフェロセンを分子内で電子的に連動させることで、溶液およびポリマーフィルム内においてレドックスによる光異性化挙動の制御に成功し、単一分子で浅い記憶と深い記憶を変換できるフォトクロミック物質を初めて開発した。