

整理番号	2021-J-093	報告者氏名	武藤 克也
------	------------	-------	-------

研究課題名

高速フォトクロミズムに基づく光応答有機ラジカル磁性体の開発

<代表研究者> 機関名：青山学院大学 職名：助教 氏名：武藤克也

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

電子の電荷のみを利用する従来型エレクトロニクスに対し、電子スピンも利用したスピントロニクスは、次世代型エレクトロニクス技術として研究が進められており、近年では、特異な光学および磁氣的性質を同時に発現する機能集積型材料が注目されている。その中でも、中心対称性がなくキラリティを有する磁性体では、磁場印加方向に依存した磁気特性や、らせん構造に由来する **Chiral-induced spin selectivity** 効果 (CISS 効果) を利用したスピン偏極状態およびスピン流の制御が可能であり、スピントロニクスの発展に必要な高度機能材料として望まれている。これまでにキラル磁性体は無機化合物や金属錯体を中心に報告されてきたが、レアメタルを含まない有機磁性材料の開発において分子レベルでのキラル磁気特性の評価は必要不可欠である。

有機ビラジカルは、化学結合の形成や自然界における地磁気の認識に関わっているだけでなく、分子磁性材料を開発する上でも重要である。近年、磁場の向きとキラリティに依存してスピンの選択性を生み出す例として、らせんキラリティが注目されている。しかし、らせん型有機ビラジカルの電子スピン状態については詳細な報告例が無く、適切な分子設計指針は得られていない。

そこで、本申請研究では、光照射によって可逆的にビラジカルを生成するフォトクロミック架橋型イミダゾール二量体に、らせん構造に由来するキラリティを持つヘリセンを架橋基として導入することで、光スイッチング機能を有するキラル有機ビラジカルの創生を目的とする。

実際に設計・合成した「ヘリセン架橋型イミダゾール二量体 (helicene-ImD)」は、光学分割によりヘリセンのらせん方向に由来する光学異性体を単離することができた。各々の光学異性体に紫外光を照射すると C-N 結合が解離し過渡種であるビラジカルが生成した。ビラジカルの生成は ESR 測定により確認された。また、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスを用いた過渡吸収スペクトル測定より、ビラジカルは波長 500 nm と 800 nm に極大吸収を示し、吸光度時間減衰曲線よりビラジカルの半減期は 298 K において 29 ms と求められた。これらより、ヘリセン架橋型イミダゾール二量体は高速フォトクロミズムを示すことを明らかにし、高速フォトクロミズムを用いたキラル磁性スイッチの足掛かりとなる分子設計指針を確立することが出来た。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

(依頼講演) 高速フォトクロミズムによる段階的二光子誘起反応
武藤克也、第28回光科学若手研究会、2022年11月19日、: 大阪大学豊中キャンパス

(Invited) Unveiling electronic structures of biradicaloids using fast switchable photochromism

Katsuya Mutoh

Mach-5, 2022年9月12日, ドイツ プレーン

【ポスター発表】

ナフチルピレン架橋型イミダゾール二量体の逆フォトクロミズム

(青学大・理工) 伊藤 弘紀, 武藤 克也, 阿部 二郎

第16回分子科学討論会 2022 横浜、2022年9月22日

ジフェニルジアセチレンで架橋した環状ビナフチル架橋型フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の逆フォトクロミズム

小高 慧人、武藤 克也、阿部 二郎 (青学大理工)

2022年光化学討論会、2022年9月15日(木)

環状ビスビナフチル架橋型フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の逆フォトクロミズム

森山 夏帆、武藤 克也、阿部 二郎 (青学大理工)

2022年光化学討論会、2022年9月13日(火)

ナフチルピレン架橋型イミダゾール二量体のマルチフォトクロミズム

伊藤 弘紀、武藤 克也、阿部 二郎 (青山学院大学)

2022年光化学討論会、2022年9月13日(火)

【論文発表】

Stepwise photochromism of bis(imidazole dimer) bridged by a sulfur atom

Katsuya Mutoh, Jiro Abe

Org. Lett., 2022, 24(28), 5166-5170.

Excitation wavelength- and intensity-dependent stepwise two-photon induced photochromic reaction

Katsuya Mutoh, Katsuya Yamamoto, Jiro Abe

Photochem. Photobiol. Sci., 2022, 21, 1445-1458.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

本研究では、らせん構造を有するピラジカルの電子スピン状態、キラリティと磁場方向依存性を明らかにするための新規かつ有用な分子設計論を開発するとともに、分子に光応答性を付与した「らせんキラリティを有するラジカル解離型フォトクロミック分子の創生」を目的とする。

有機分子磁性に関する研究はトリフェニルメチルラジカルの研究に始まり、近年では、多環芳香族炭化水素を基本骨格とするピラジカル分子の合成が数多く報告され、有機磁性研究の主流の1つとなっている。また、らせん構造を有するピラジカルは構造有機化学的な興味のみならず、そのキラリティに依存して高効率にスピン偏極が可能であることから次世代有機スピントロニクス材料の基盤として注目されている。しかし、らせん構造を有するピラジカルの報告例はわずか数例に限られており、分子骨格は多環芳香族炭化水素に限られているのみならず、ピラジカルの安定性や光学純度が不十分であること、ピラジカル性が低いなどの改善点があり、キラル有機ピラジカルの電子状態に関する研究は発展途上段階にある。さらに、光応答性を有するキラル分子磁性体の報告例は国内外においてほとんど報告されていない。

一方、光照射により色が変わる現象をフォトクロミズムといい、そのような性質を示す分子をフォトクロミック分子と呼ぶ。フォトクロミック分子は、光照射により結合様式あるいは電子状態の異なる異性体を可逆的に生成するため、色変化のみでなく、屈折率、電気・磁気特性、蛍光特性、酸化還元電位などの化学的・物理的特性を制御可能である。そのため、フォトクロミック分子は光記録材料や調光材料、光スイッチ分子デバイスの創生における基盤技術として研究が広く行われている。フォトクロミック分子の中でも架橋型イミダゾール二量体は、アゾベンゼンやジアリールエテンなどの代表的なフォトクロミック分子とは異なり、光照射により着色体として常磁性種であるピラジカルを生成し、室温において数十ミリ秒程度でもとに戻る高速フォトクロミズムを示す特徴がある (Abe, et al. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 4227.)。

本研究では、光照射によりピラジカルが生成するラジカル解離型フォトクロミック反応の特徴を使用し、らせん構造に由来するキラリティを持つヘリセン骨格上にピラジカルを可逆的に生成させることで、有機キラル分子磁性研究にアプローチする (図 1)。光照射により任意のタイミングでピラジカルを生成することで、反応性が高く取り扱いの難しかったピラジカルを、安定的に繰り返し生成可能な分子設計を確立する。

光生成したピラジカルは M 体、P 体のヘリセン上に非局在化するため、ヘリセンのキラリティやピッチ長に起因する三重項ピラジカルの電子状態や安定性、および磁気特性を明らかにする。光照射によりらせん骨格上にスピンを自在に生成できる本研究のフォトクロミック分子は、新たな有機キラル磁性材料の創生に貢献すると考えられる。

ヘリセン架橋型イミダゾール二量体

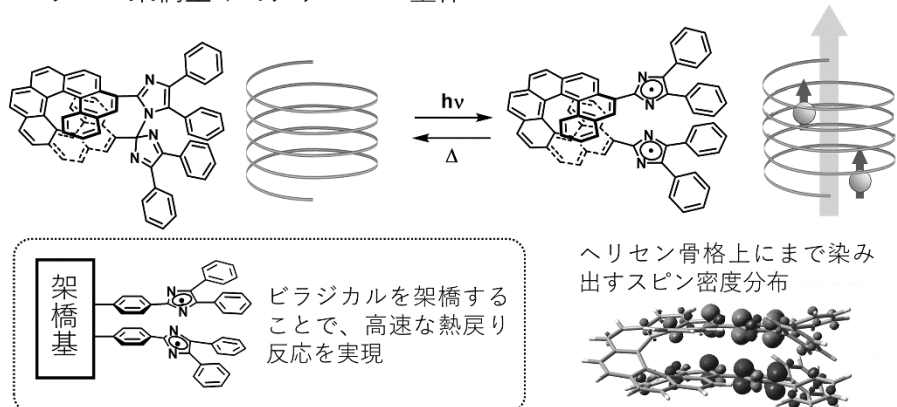


図1 ヘリセン架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズム

【結果と考察】

架橋型イミダゾール二量体は、架橋基の構造や架橋点の距離に応じて、柔軟にそのフォトクロミック特性を変化させる。そこで、架橋基として[7]ヘリセンと[9]ヘリセンを用いた分子「ヘリセン架橋型イミダゾール二量体 (helicene-ImD)」を、15~17 ステップの合成段階を経て、実際に合成した。目的分子の合成は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定および ESI-TOF-MS 測定により確認した。

[7]helicene-ImD (7H-ImD) と [9]helicene-ImD (9H-ImD) の吸収スペクトルを図 2a に示す。7H-ImD と 9H-ImD はともに、UVA 領域に大きな吸収帯を有し、可視光領域では約 450 nm まで吸収帯を有することがわかった。また図 2b、図 2c は、アセトニトリル中の 9H-ImD のエナンチオマーの吸収スペクトルと CD スペクトルを示したものである。CD スペクトルは P 体と M 体で鏡像関係を示した。また、これらの分子はヘリセン誘導体である [9]helicene-CHO と同様のコットン効果を示すことから、9H-ImD の構造には架橋基であるヘリセン単位に由来するキラリティーが維持されていることが示唆された。

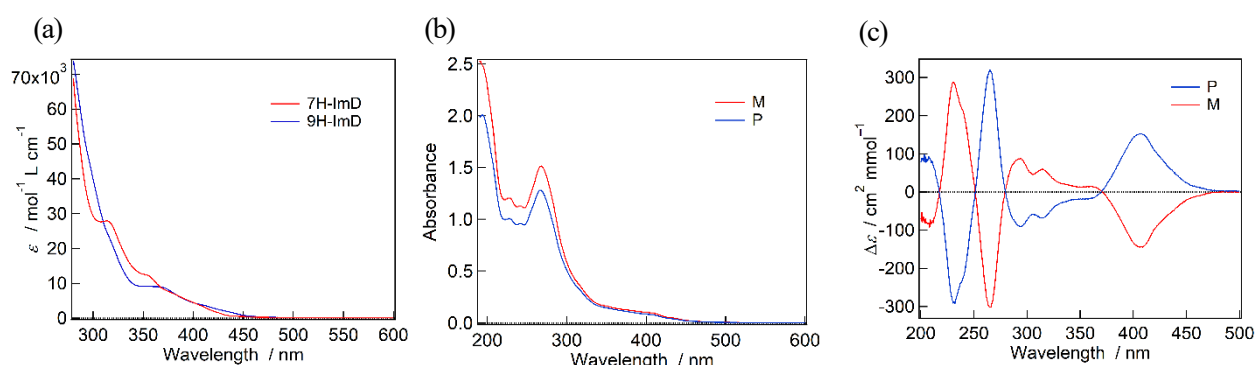


Fig. 2 (a) UV-vis absorption spectra of [7]helicene-ImD and [9]helicene-ImD in benzene. (b) UV-vis absorption spectra of [7]helicene-ImD and [9]helicene-ImD in acetonitrile. (c) The CD spectra of the enantiomers of [9]helicene-ImD in acetonitrile.

続いて、9H-ImD のフォトクロミック特性を検討するために、355 nm のナノ秒レーザーパルスを用いたレーザーフラッシュフォトリス測定を行った。図 3 に 9H-ImD のベンゼン中における過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収スペクトルは、可視光領域全域に渡ったブロードな吸収帯を有し、500 nm と 800 nm に極大吸収を示した。この吸収スペクトルは、これまでの架橋型イミダゾール二量体のビラジカル種に類似していることから、紫外光照射により C-N 結合が解離することでビラジカル種を生成していることが示唆される。また、ナノ秒レーザー照射後、過渡吸収スペクトルは 298K において熱的に単調減少を示した。500 nm と 800 nm における吸光度時間減衰曲線は、一次反応の速度式によってよくフィッティングされ、その半減期は 298 K において 29 ms と算出された。この半減期は [2.2]PC-ImD のビラジカル種の半減期とほぼ同じ値であった。これらの結果から、9H-ImD のビラジカル種では分子内再結合反応が進行していることが示唆された。この熱的逆反応過程の違いは、イミダゾール環の連結炭素間の距離に依存すると考えられる。結晶状態における通常の [9]ヘリセン (CCDC 1051158) の架橋点間距離は、約 3.69 Å と報告されている。また、DFT 計算 (MPW1PW91/6-31G(d)) により 9H-ImD のビラジカル種の最適化構造を求め、架橋点間距離を算出すると、約 3.8 Å と算出された。これらのことから、溶液中において、ヘリセン架橋型イミダゾール二量体が安定的に分子内 C-N 結合を形成するためには、[9]ヘリセンの架橋点間距離が望ましいと考えられる。

また、9H-ImD のビラジカルからの熱戻り反応について、C-N 結合の再結合反応の活性化パラメータを算出するために、熱戻り反応の温度依存性を検討した (図 3d、3e)。熱戻り反応は全ての温度において一次反応の速度式に従い、熱戻り反応速度は温度の上昇とともに増大することがわかった。

熱戻り反応のアイリングプロットを図 3f に示す。アイリング解析より、C-N 結合の再結合反応の活性化パラメータ (活性化エンタルピー ΔH^\ddagger 、活性化エントロピー ΔS^\ddagger 、ギブスエネルギー ΔG^\ddagger) は、それぞれ 52.3 kJ mol^{-1} 、 $42.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 65.1 kJ mol^{-1} と算出された。活性化エントロピーの絶対値は [2.2]PC-ImD (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , $\Delta G^\ddagger = 59.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-19.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 65.5 kJ mol^{-1}) より大きく、イミダゾール環を [9]helicene で架橋したことにより再結合反応の際の構造の自由度が大きくなったことが分かった。

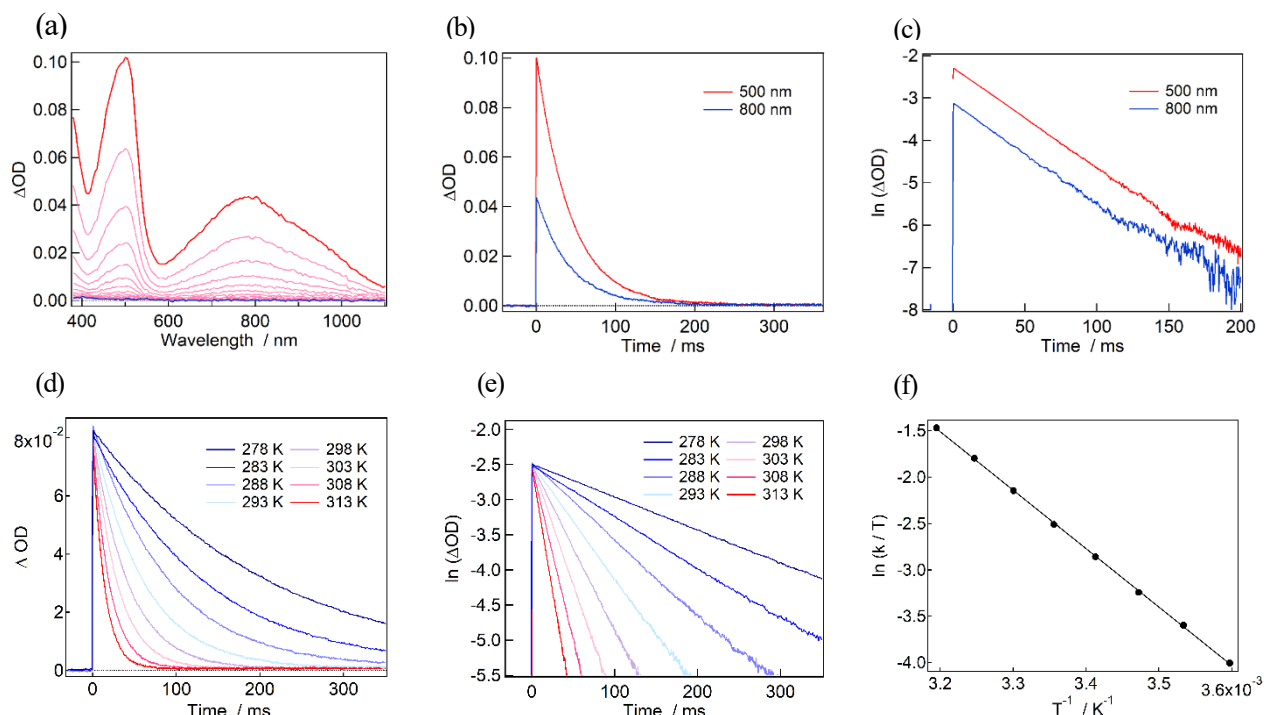


Fig. 3. (a) The transient absorption spectra of [9]helicene-ImD in Ar-bubbled benzene upon 355-nm laser irradiation (3 mJ) at 298 K. (b, c) The time profiles of the transient absorbance of [9]helicene-ImD in benzene at 298 K. (d, e) Time profiles of the transient absorbance at 500 nm for [9]helicene-ImD in benzene, and the first-order-plots. (f) Eyring plot for the thermal back reaction of [9]helicene-ImD in benzene.

最後に、9H-ImD から光生成したビラジカルのスピン間相互作用を調べるために、ESR 測定を行った。9H-ImD をトルエンに溶解し、凍結脱気により酸素を除去した。115 Kにおいて紫外光を照射し ESR 測定を行うと、三重項種に特徴的な微細構造分裂が観測された。このことから、9H-ImD は確かに紫外光照射によってビラジカルを生成していることが明らかとなり、らせん構造上にビラジカルを光生成可能なフォトクロミック分子の合成に成功することができた。

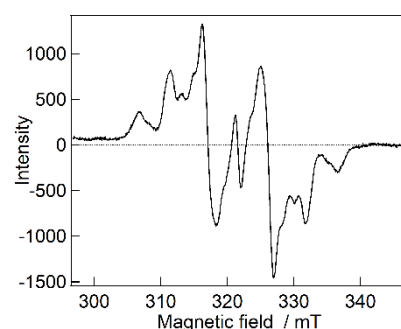


Fig. 4 ESR spectrum of [9]helicene-ImD in toluene upon UV light irradiation (365 nm, 50 mW) at 115 K.

【謝辞】

貴財団の助成金のおかげで、目的分子の合成を達成し、そのフォトクロミック特性について明らかにすることが出来ました。貴財団の担当者、並びに選考委員の先生方に篤く御礼申し上げます。