

光スイッチング機能をもつジアリールエテン

九州大学大学院工学研究院 応用化学部門(機能)

助手 松田 建児

教授 入江 正浩

1. はじめに

光照射により可逆に色の変化を起こす現象は一般にフォトクロミズムと呼ばれる¹⁾。この現象を示す多くのフォトクロミック化合物は、光照射によって生じた2つの異性体間で、色だけでなく分子の幾何構造・電子構造が異なっている。幾何構造、電子構造の違いは蛍光、屈折率、導電性、磁性などの分子・材料物性の違いに結びつく。光によって異性体間の変換が起こるので、分子設計を工夫することにより光によって様々な物性を可逆に変化させる光スイッチング分子ができることになる。求める物性に合わせた分子の設計、合成を行い、物性測定の結果を再び分子設計にフィードバックするという手法により、性能の良い様々な光応答分子材料が開発されている。

ヘテロ5員環をアリール基としてもつジアリールエテンは、熱不可逆、高感度、高繰り返し耐久性を有するフォトクロミック化合物としてよく知られている²⁾。ジアリールエテンのフォトクロミズムでは、ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間をWoodward-Hoffmann則に従って反応が進行する(図1)。ヘキサトリエン型の開環体1aは多くの場合無色であるが、シクロヘキサジエン型の閉環体1bは、黄色、赤色、青色と化合物によりさまざまに着色する。

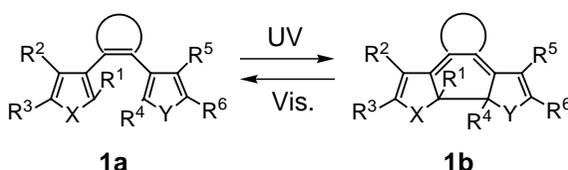


図1 ジアリールエテンのフォトクロミズム

これは、開環体と閉環体とが幾何構造、電子構造が異なっているためである。開環体はエテン部分とアリール基の間に自由回転が存在するために非平面であり、 π 電子系は2つのアリール基に局在している。また、回転のエネルギー障壁のために光反応活性な antiparallel と光反応不活性な parallel の二つの回転異性体が存在する³⁾。一方、閉環体は平面性が高く、反応点部分に不斉炭素有する。閉環体では結合交代可能なポリエン構造を有し、分子全体に π 電子共役系がつながっている。これらの幾何構造、電子構造の違いを反映して、様々な物性が異なっている。たとえば屈折率は閉環体の方が大きい⁴⁾。これは閉環体が開環体よりも π 共役系が広がっていることが原因と考えられる(図2)。

本稿ではフォトクロミックジアリールエテンによって光スイッチングされたさまざまな物性の中から、蛍光スイッチ、導電性スイッチ、磁性スイッチの3つの光スイッチ機能を取り上げ、分子設計のポイントと構造物性相関について議論する。

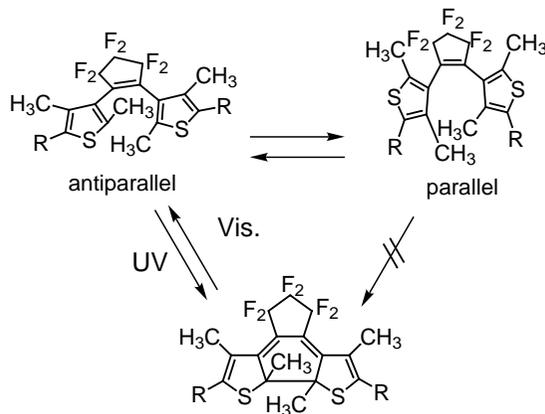


図2 ジアリールエテンのコンフォメーション

2. 蛍光スイッチ

2. 1. 蛍光スイッチング

フォトクロミック化合物を記録媒体に応用することを考えた場合、非破壊読み出し性は要求される性能のひとつである。従来の透過率読み出しの場合、読み出しの際に用いる光によってフォトクロミック反応が進行し、記録が失われるおそれがある。蛍光読み出しは透過率読み出しに比べて感度が良く、記録の破壊を最小限に抑えた読み出しが可能である⁵⁾。

このような考えのもと、様々な蛍光スイッチング分子が合成された。2はLehnらによって開発された蛍光スイッチングジアリールエテンである(図3)⁶⁾。開環体2aはメタノール中400 nm以下の波長の光を照射すると、変換率92%で閉環体2bに変換し、閉環体2bは600 nm以上の光を照射すると定量的に開環体2aに変換する。蛍光部位であるピリジル ジチエノチオフェン チオフェン部分の吸収極大である459 nmの励起光で励起すると開環体では589 nmに発光極大をもつ蛍光を発するのに対して、閉環体ではほとんど蛍光を発しなかった。開環体では蛍光がONであるのに対して、閉環体では蛍光がOFFである。また、459 nmの励起光によってはフォトクロミック反応がどちらの方向にもほとんど進行しないことから、非破壊読み出しができることを示している。

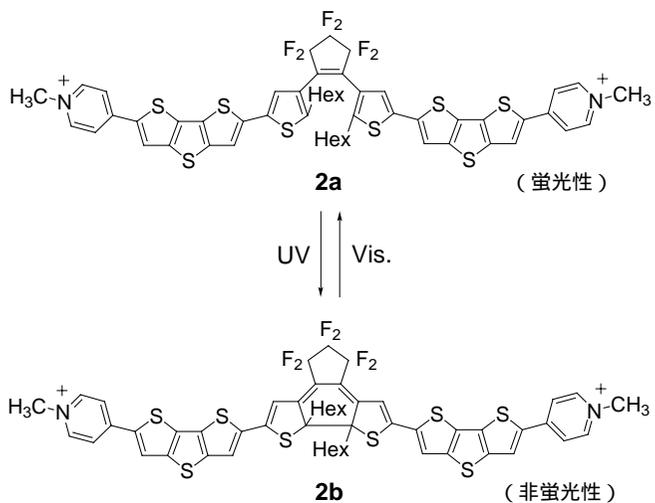


図3

4-ホルミルフェニルチオフェンを持つジアリールエテン**3**(図4)も蛍光スイッチングを示すことが報告されている⁷⁾。開環体**3a**は301 nmで励起すると420 nmに発光極大をもつ蛍光を発するのに対して、閉環体**3b**は蛍光を発しない。

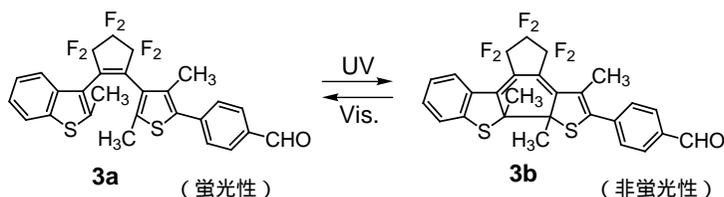


図4

トリフェニルイミダゾールは高い蛍光量子収率(48%)を有する化合物としてよく知られている。そこでトリフェニルイミダゾールを置換基としてもつジアリールエテン**4**が合成された(図5)⁸⁾。開環体**4a**はヘキサン中313 nm励起で、蛍光量子収率7.7%で390 nmと410 nmに発光極大をもつ蛍光を発したが、**4b**は蛍光を発しなかった。また、**4a**の開環量子収率は0.49、**4b**の開環量子収率は0.049と求められている。

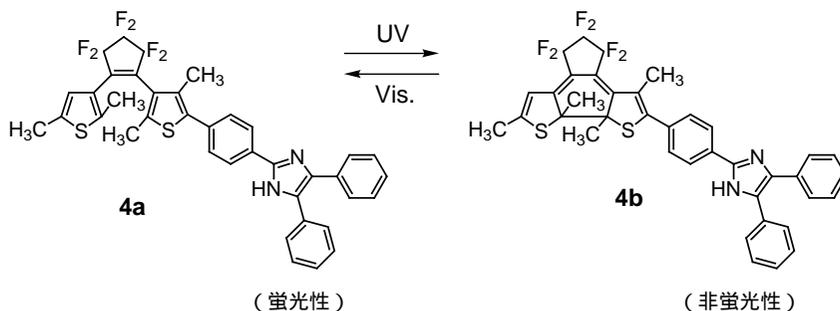


図5

大須賀らはテトラフェニルポルフィリンを置換したジアリールエテン**5**を合成しその蛍光挙動について報告している(図6)⁹⁾。開環体**5a**は420 nm光励起で650 nmと717 nmに蛍光を発したが、その蛍光は閉環体**5b**では弱くなった。ポルフィリンの励起状態から、ジアリールエテン閉環体へ励起エネルギー移動が起こっていることが示唆された。330 nm光照射時の光定常状態の変換率は75%、閉環反応量子収率、開環反応量子収率はそれぞれ 4.3×10^{-2} 、 1.8×10^{-3} と求められている。

図7の**6**の分子は蛍光性のビス(フェニルエチニル)アントラセンにジアリールエテンが2個付いた分子である¹⁰⁾。フェニルエチニルアントラセンの蛍光量子収率は開環体**6a**で0.83であったのに対して、ジアリールエテン部分が閉環すると、閉環体**6b**では0.001と非常に大きく減少した。また、開環体**6a**は337.1 nmのレーザーパルスによって、レーザー発振を示し、フォトクロミズムによってレーザー発振の強度をスイッチすることができることが示されている。

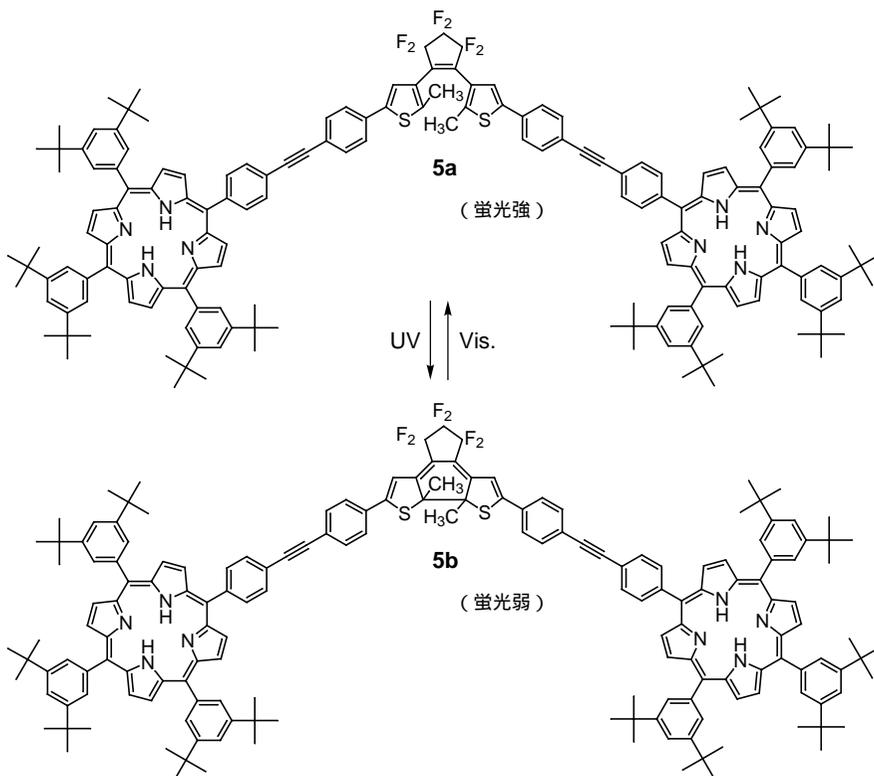


図 6

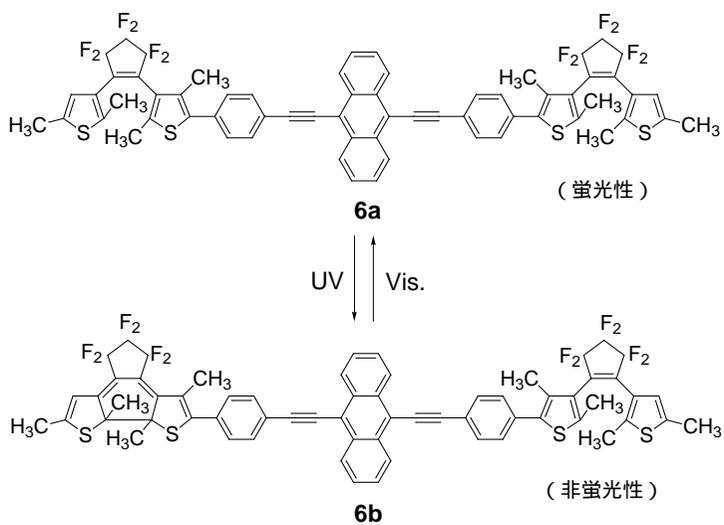


図 7

2. 2. 金属錯体からの発光

Brandaらは、遷移金属錯体でのりん光スイッチングについて報告している(図8)¹¹⁾。7aはルテニウムポルフィリンの軸配位者にピリジル基を有するジアリールエテンを配位させた化合物である。開環体7aは365 nmの紫外光で変換率95%で閉環体7bに変換した。閉環体7bは波長470-685 nmの光で完全にもとの開環体に戻った。開環体7aは波長400-480 nmの励起光で励起すると730 nmにりん光を発した。一方閉環体7bはりん光を発しない。400-480 nmの励起光は7のフォトクロミック反応に対して、どちらの方向にもほとんど寄与しないことから、非破壊読み出しができる。

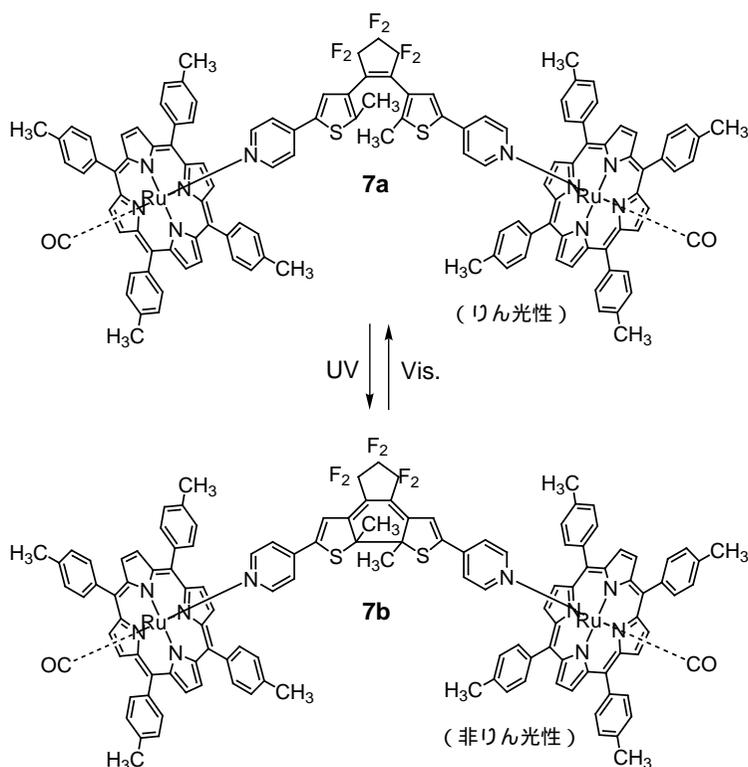


図 8

Lehnらによって開発されたタングステン錯体8はこれまで述べてきたものと異なり、閉環体の蛍光の方が開環体の蛍光より強い(図9)¹²⁾。240 nm励起の場合、閉環体8bの蛍光量子収率は0.15であったのに対して、開環体8aの蛍光量子収率は0.03であった。この場合も240 nm照射はフォトクロミック反応をどちらの方向にも進めないことから、非破壊読み出しができる。

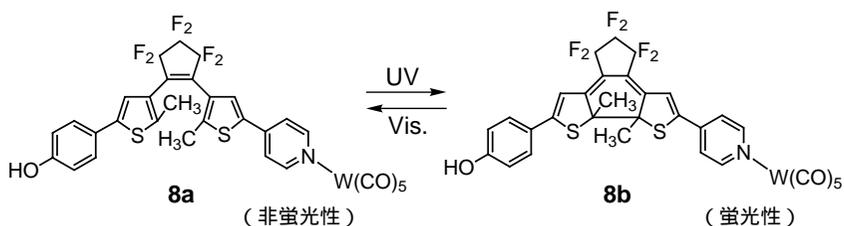


図 9

閉環体からの発光の認められているものとして図 10 のジアリールエテン **9** も報告されている¹³⁾。開環体 **9a** は 450 nm に発光極大をもつ蛍光 (蛍光量子収率 1.1%) を発するが、閉環体 **9b** では発光極大は 650 nm へとシフトし、蛍光量子収率も大幅に減少した。

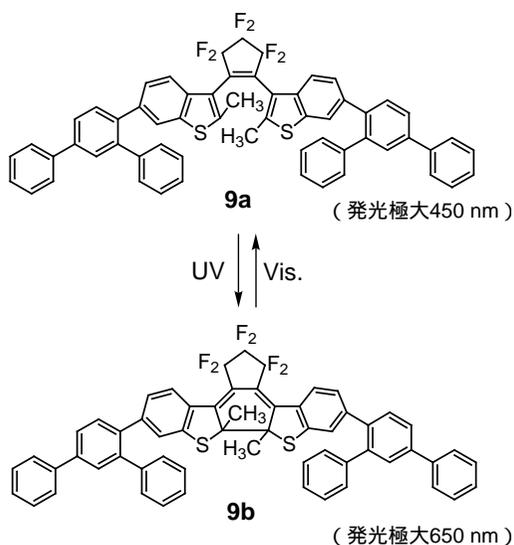


図 10

2. 3. 単一分子系のフォトクロミズム

フォトクロミック分子は、分子 1 個で機能が果たせるという特徴を有している。もし、分子 1 個が 1 ビットメモリとして機能すれば、究極の高密度光メモリが実現することになる。この実現のための第一歩として、分子 1 個の蛍光を外部からの紫外光、可視光により光スイッチすることを試みた¹⁴⁾。単一分子系の光スイッチがこれまで実現していないのは、耐久性の高いフォトクロミック分子が存在していなかったためである。用いた光スイッチ分子は図 11 の **10** である。光耐久性のあるジアリールエテンと蛍光性基であるフェニルエチルアントラセンとをアダマンチルスペーサーで結合している。ジアリールエテン部が開環状態であると、アントラセン部から蛍光量子収率 0.73 の強い蛍光が出るが、紫外光により閉環体へと光異性化すると蛍光量子収率は 0.001 以下となり蛍光は強く消光される。トルエン溶液中では蛍光は紫外光 / 可視光照射によりゆっくりとアナログ的に減少 / 増加する (これまでの光スイッチ挙動はいずれもこのようなアナログ変化である) のに対して、単一分子系では、図 12 に示すように可視光 / 紫外光照射によりデジタル的に蛍光が ON/OFF することが認められた。単一分子系では、フォトクロミック反応が確率的になり、応答時間が一定でなく幅の現れる「ゆらぎ」が認められている。

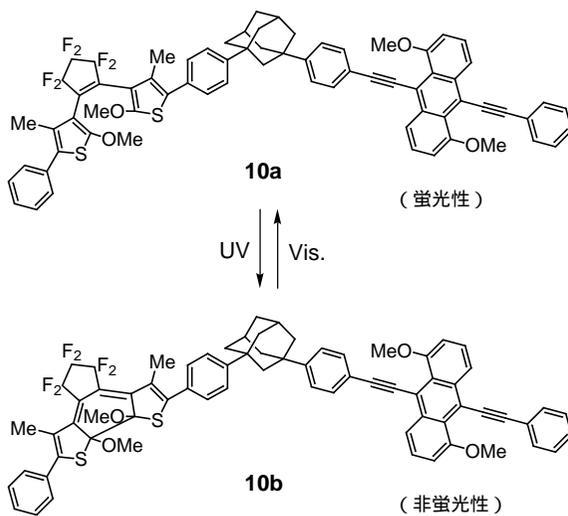


図 11

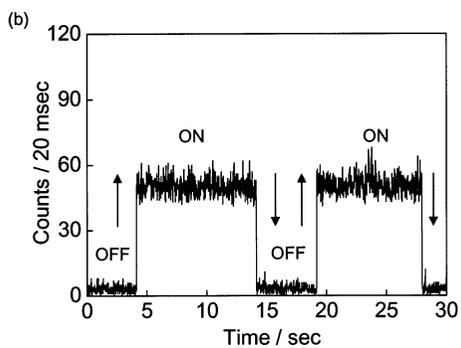
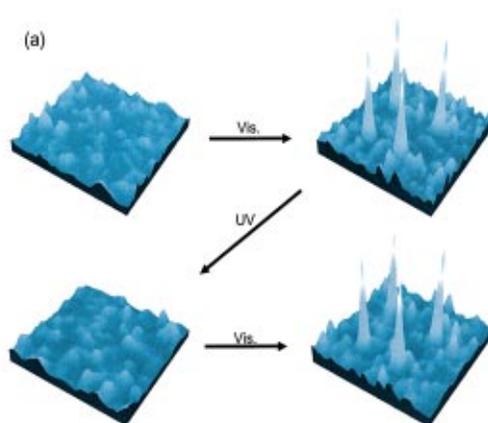


図 12 単一分子の蛍光スイッチング

(a)紫外 / 可視光交互照射による4つの単一分子からの蛍光応答挙動

(b)デジタル的 ON/OFF 挙動

3. 導電性スイッチ

導電性の有機物では π 共役系の中を電子が行き来しており,その共役系を操作することで,原理的に導電性を制御することができる。フォトクロミズムによって導電性を光スイッチングできるという概念はLehnらがジアリールエテン **11a** を用いて示した(図13)¹⁵⁾。開環体 **11a** は365 nmの紫外光で定量的に閉環体 **11b** に,600 nm以上の波長の光で定量的に開環体 **11a** に変換された。開環体 **11a** では-1.04 V(vs. SCE)にピオロゲン部分の還元波が観測されたが閉環体 **11b** では-0.23 V(vs. SCE)に可逆な一電子還元波が観測された。これは閉環反応により正電荷を持った部位が共役でつながることにより,還元電位がシフトしたと考えられる。

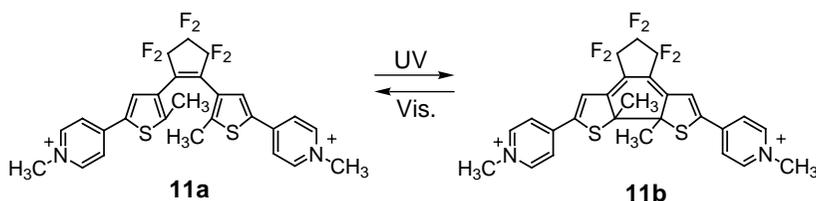


図 13

導電性高分子の主鎖にジアリールエテンを組み込んだ高分子 **12** が合成された(図14)¹⁶⁾。無色の開環体 **12a** は313 nmの紫外光で560 nmに吸収極大を持つ閉環体 **12b** に変換された。THF溶液中での変換率は35%であった。開環体,光定常状態(35%閉環体)それぞれのフィルムでの電導度は開環体で $5.3 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$,閉環体で $1.2 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ であった。閉環体では開環体比べて電導度が2倍程度大きくなっており,これは π 共役系の変化が原因と考えられる。

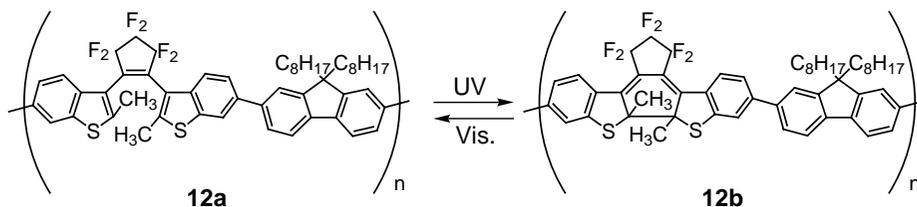


図 14

4. 磁性スイッチ

4. 1. ビラジカル分子

分子磁性の分野では, π 共役系の中に配置された有機ラジカルや遷移金属などの不対電子に由来する電子スピンについて,スピン間の磁氣的相互作用や磁氣的挙動に関する研究が行われている¹⁷⁾。 π 共役系の両端に有機ラジカルを配置し,その π 共役系にフォトクロミック分子であるジアリールエテンを組み込めば,磁性の光スイッチングの可能性が生まれる(図15)。フォトクロミズムと分子磁性はどちらも π 共役系に非局在した電子が物性発現に重要な役割を担っている。つまりこれら2つの物性は相性が良く,うまく分子設計する事により2つの性質をあわせ持った化合物が構築できる。

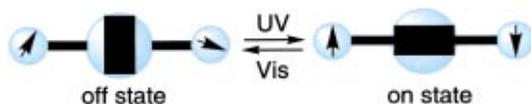


図 15 フォトクロミック分子による磁性の光スイッチングの概念図

ここでピラジカル分子の分類について少し述べる。ピラジカルが閉殻の共鳴構造を持たない場合、ピラジカルは非ケクレ型ピラジカルと呼ばれる。ピラジカルが閉殻の共鳴構造を持つ場合、共鳴の閉殻構造の方がエネルギー的に安定になり、分子は通常閉殻構造をとる。非ケクレ型ピラジカルはさらに disjoint 型と non-disjoint 型に分類される¹⁸⁾。トリメチレンメタン 13 は典型的な non-disjoint 型の例である (図 16)。13 の 2 つの SOMO (singly occupied molecular orbital) は空間的に重なりがある。この場合、分子内磁氣的相互作用は強く強磁性的に相互作用する。一方、テトラメチレンエタン 14 は disjoint 型のピラジカルである。14 の 2 つの SOMO は空間的に重なりが無い。この場合、分子内磁氣的相互作用は非常に弱く一重項状態と三重項状態はほとんど縮重している¹⁹⁾。ブタジエン 15' は通常のケクレ分子の例であり、2-ブテン-1,4-ジイル 15 の共鳴ピラジカル構造を持つ。この場合、閉殻構造 15' が基底状態であり、基底状態では不対電子を持たない。別の言い方をすると、15 の 2 つのスピンの間の磁氣的相互作用は強く反強磁性的である。共役スプーサーの性質をフォトクロミック反応によってスイッチすることができれば、磁氣的相互作用を光によってスイッチングすることができることになる。

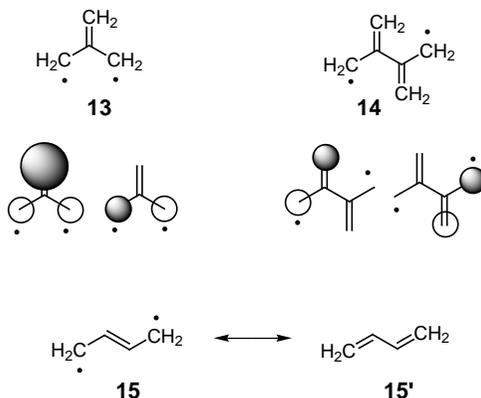


図 16 トリメチレンメタン 13, テトラメチレンエタン 14, ブタジエン 15 の分子構造と 13, 14 の SOMO の軌道の形

4. 2. ジアリールエテンピラジカル

図 17 にジアリールエテンにラジカルを 2 個付けたときの開環体と閉環体の構造を示す。それぞれ括弧の中の構造とトポロジ的に等価である。開環体 16a では、共鳴の閉殻構造が存在しないのに対して、閉環体 16b には 16b' のキノイドの共鳴構造式が存在する。16a は非ケクレピラジカルなのに対して、16b は通常閉殻分子である。別の言い方をすると、16a は

2つの不対電子を持っているが、**16b**は不対電子を持たない。さらに、**16a**の2つのSOMOの軌道の形を計算すると、重なりが無いことがわかった。この形はdisjoint型のピラジカルであり、分子内磁氣的相互作用は非常に弱い。開環体では、チオフェン環の3位で結合交代が切れており、これが開環体がdisjoint型になる原因である。**16a**は図16のテトラメチレンエタン**14**に対応する。

一方閉環体**16b'**は通常閉殻分子である。この場合、基底状態では不対電子を持たない。この一重項基底状態では2つのスピンは非常に強く反強磁性的であると言える。**16b'**は図16のブタジエン**15**に対応する。

ラジカル置換のジアリールエテンの光反応に伴う電子状態の変化はdisjoint非ケクレ型から閉殻構造への変化であるといえる。この考察から考えると、開環体でのスピン間相互作用は弱く、閉環体では大きい反強磁性的相互作用が起こると考えられる。言い換えると、開環体ではOFFの状態であった相互作用が、閉環体ではONの状態になるといえる。

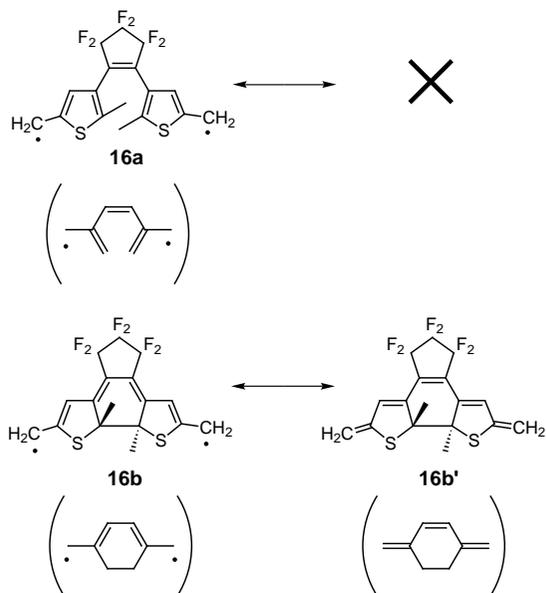


図17 ラジカル置換のジアリールエテン開環体**16a**と閉環体**16b'**の共鳴構造と簡略化構造

実際に設計、合成したプロトタイプは17の分子である(図18)²⁰。フォトクロミック部に用いたビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン(東京化成工業 B2287)は両異性体が熱安定であること、繰り返し耐久性が良いことなどの点で優れたフォトクロミック分子である。有機ラジカルには π 共役ラジカルであるニトロニルニトロキシドを用いた。開環体ではスイッチのOFF、閉環体ではスイッチのON状態をとると期待される。以前述べた**16**と異なり、ニトロニルニトロキシドを置換基として持つ場合、完全なキノイド構造はとりにくく、閉環体から開環体への反応も起こりうることが予想された。

酢酸エチル溶液中で開環体**17a**は紫外光により閉環体**17b**に、**17b**は可視光により**17a**にそれぞれ変換率100%で可逆に相互変換された(図19)。ラジカル置換基のないジアリールエテンでは閉環反応の変換率は43%にとどまっていたのに対し、ラジカル置換基の導入により、変換率を100%にする事が出来た。これは、閉環体**17b**ではキノイド構造との共鳴安定化があるために開環反応の量子収率が小さくなったためと考えられる²¹。この高い変換率は以降の展開において重要な役割を担っている。

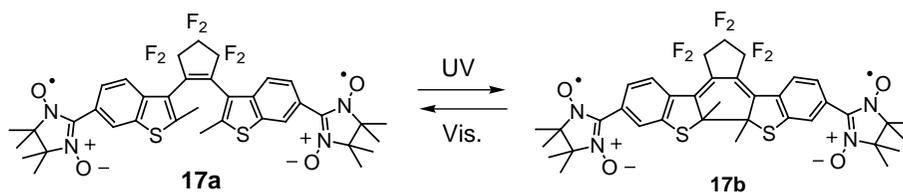


図 18

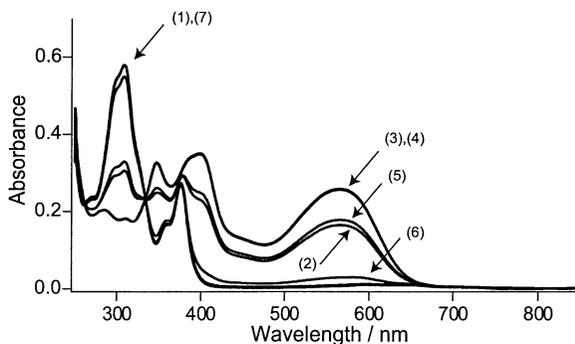


図19 17のフォトクロミック反応による吸収スペクトル変化

(酢酸エチル溶液, 1.7×10^{-5} M) 1) 1a, 2) 313 nm 光を1分照射, 3) 5分照射, 4) 10分照射, 5) 578 nm 光を5分照射, 6) 30分照射, 7) 60分照射

両異性体の磁性を, 磁化率測定, ESR 測定によりキャラクタリゼーションした。SQUIDによる磁化率の温度依存性の測定の結果, 開環体 17a では分子内磁氣的相互作用は $2J/k_B = -2.2$ K とほとんどなかったのに対して, 閉環体 17b では分子内磁氣的相互作用は $2J/k_B = -11.6$ K と大きくなった(図 20)。このことは, MTHF マトリクス中での低温 ESR 測定における, シグナル強度の温度依存性によっても確認され, 分子内磁氣的相互作用の光スイッチングが実現していることが明らかとなった。

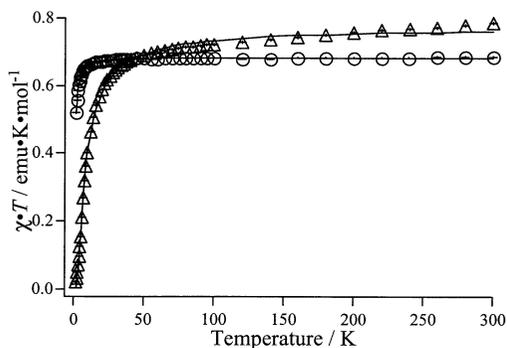
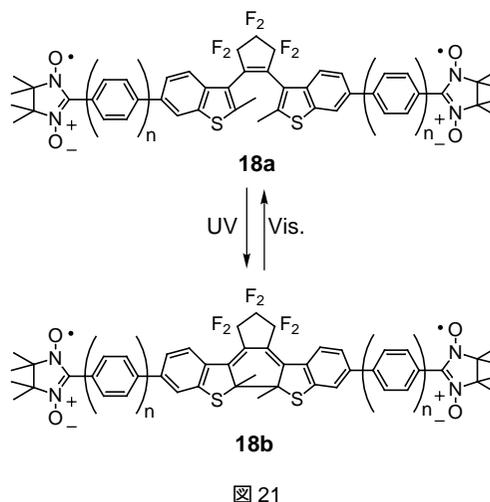


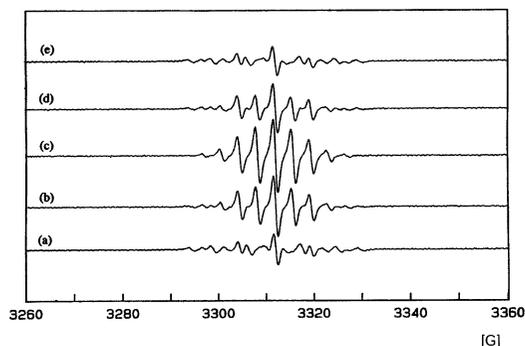
図20 ジラジカル17a(○), 17b(△)の磁化率の温度依存性(χT -プロット)

4. 3. ESRでのdetection

上記の開環体17a,閉環体17bの室温,ベンゼン中のESRスペクトルは,どちらも等価な4個の窒素のハイパーファインカップリングによる9本線となった。これは,開環体17aでも超微細結合定数より十分大きな交換相互作用が働いているためだと考えられる。交換相互作用の大きさはスピン間距離が大きくなると小さくなる。交換相互作用の変化をESRによって室温で迅速に検出するためには,適当な長さのスペーサーを導入してやればよいはずである。そこで,先ほどの17aに*p*-フェニレン基をスペーサーとして導入した18a($n=1,2$)の分子を合成し,その挙動に付いて調べることにした(図21)²²⁾。



18a($n=1,2$)はどちらも可逆なフォトクロミズムを示した。開環体18a($n=1$)をベンゼン溶液としESRキャビティー中で光照射を行い,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22)。開環体18a($n=1$)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支持している²³⁾。一方,閉環体18b($n=1$)のESRスペクトルは9本線であり,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している。開環体18a($n=1$)では小さかった交換相互作用が閉環体18b($n=1$)で大きくなり,その変化をESRスペクトルで検出できた。スペクトルのシミュレーションの検討により,開環体と閉環体で30倍以上の交換相互作用の変化があることが分かった。*p*-フェニレン基のスペーサーにより,交換相互作用の強度を調節し,超微細相互作用と同程度にし,交換相互作用の光スイッチがESRで観測できるようになった。



(ベンゼン溶液, 1.1×10^{-4} M)
a) 開環体, b) 366 nm 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

図 22 18($n=1$)のフォトクロミック反応によるESRスペクトル変化

オリゴチオフェンは導電性分子ワイヤーとして注目を集めている化合物である²⁴⁾。チオフェン-2,5-ジイル基はエネルギー移動,電子移動のための分子ワイヤーユニットとして,また,強い磁氣的相互作用をもつユニットとして用いられてきた。このことをふまえて,オリゴチオフェンをスペーサーユニットにしたジアリールエテンピラジカル **19a**($n=1,2$)を合成した(図23)²⁵⁾。**19**($n=1,2$)は紫外光と可視光で可逆に光異化した。

表1にこれまで述べてきた光スイッチング分子について,開環体,閉環体での磁氣的相互作用の大きさを示す。すべての分子において,閉環体は開環体よりも大きい交換相互作用を示した。オリゴチオフェンを通した相互作用は,オリゴフェニレンを通した相互作用よりも大きい値を示した。チオフェン環の効率よい共役のつながりが強い相互作用の原因である。ピチオフェンスペーサー分子 **19**($n=2$)の場合,開環体と閉環体の相互作用の違いは150倍以上という値が得られた。

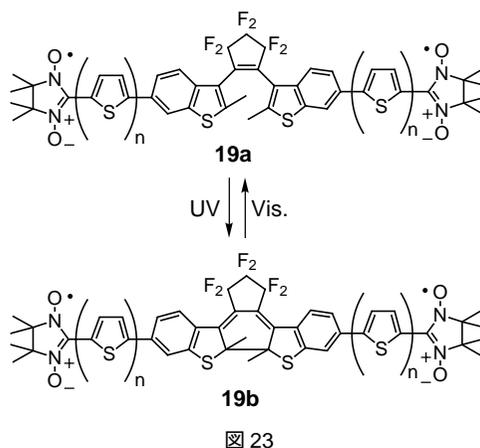


表1 ピラジカル **17**, **18**, **19**の開環体,閉環体でのスピン間交換相互作用

	open-ring form isomer		closed-ring form isomer	
	ESR line shape	$ 2J/k_B K $	ESR line shape	$ 2J/k_B K $
17	9 lines	2.2	9 lines	11.6
18 ($n=1$)	15 lines	$\begin{cases} 1.2 \times 10^{-3} \\ < 3 \times 10^{-4} \end{cases}$	9 lines	> 0.04
18 ($n=2$)	5 lines	$< 3 \times 10^{-4}$	distorted 9 lines	0.010
19 ($n=1$)	13 lines	$\begin{cases} 5.6 \times 10^{-3} \\ < 3 \times 10^{-4} \end{cases}$	9 lines	> 0.04
19 ($n=2$)	5 lines	$< 3 \times 10^{-4}$	9 lines	> 0.04

4. 4. チオフェン環を逆さにした化合物でのスイッチングの逆転

通常ジアリールエテンのチオフェン環を逆さにした2-チエニル基を用いたジアリールエテンでの光スイッチングについて検討した²⁶⁾。実際に検討した分子は**20a**の分子である(図24)。この場合,開環体は結合交代可能な π 共役系を形成しており相互作用が強いことが予想されるが,閉環体では共役系は sp^3 炭素によって切断されており,相互作用は小さくなるのが予想される。合成した**20a**はフォトクロミズムを示さなかったが,その合成前駆体はフォトクロミズムを示した。前駆体の段階で閉環体とし,ラジカルに変換することによって

20bを得た。20bのESRは5本線を示したが、20aのESRは崩れた9本線を示した。チオフェン環を逆さにした2-チエニル型のジアリールエテンを用いると、閉環体で相互作用が弱くなる逆のタイプのスイッチができることが明らかとなった。

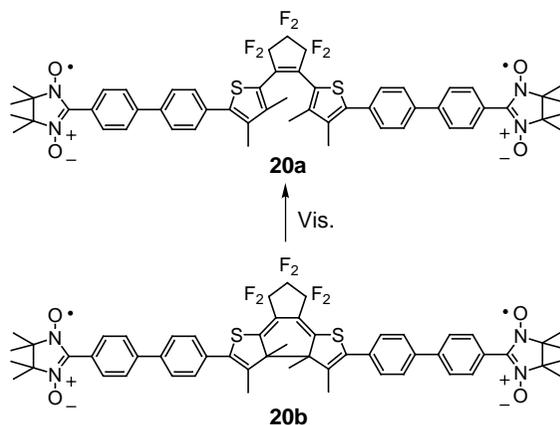


図 24

4. 5. 二つのスイッチを直列に連結した系でのスイッチング

スイッチが単独で作用することが以上の研究により明らかとなったので、次にこのスイッチを直列に2個連結した系でのスイッチングを試みた(図25)²⁷⁾。直列であるから、2つのスイッチが“ON”にならないと全体として“ON”にはならないはずである。合成した分子は21(OO)である。21(OO)に紫外光を照射すると、いったん1個閉環体21(CO)が生成しその割合は78%に達した。その後2段階目の反応が進行し、光定常状態では21(OO):21(CO):21(CC)は0:23:77となった。ESRスペクトルは21(OO)、21(CO)がどちらも5本線を示したのに対して、21(CC)は9本線となり、スイッチが2個閉環してはじめて強い相互作用を持つことが明らかとなった(図26)。このことはジアリールエテンの磁性スイッチングの系が電気回路と同じ様な挙動を示すことを意味しており、論理演算回路への拡張が可能であることを示唆している。

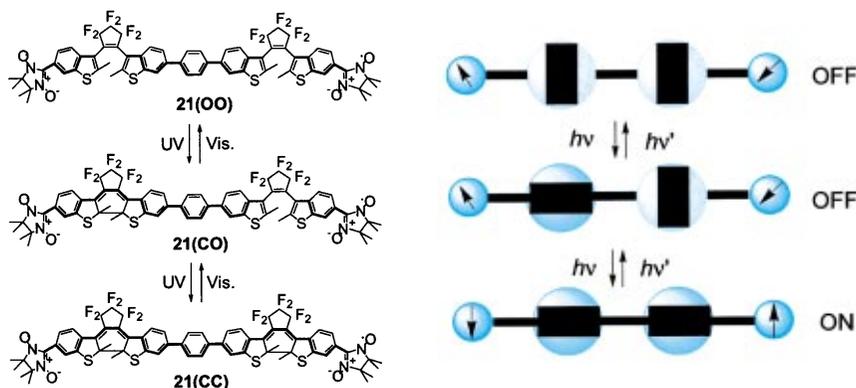


図 25 ジアリールエテンを2個つないだ分子21とその概念図

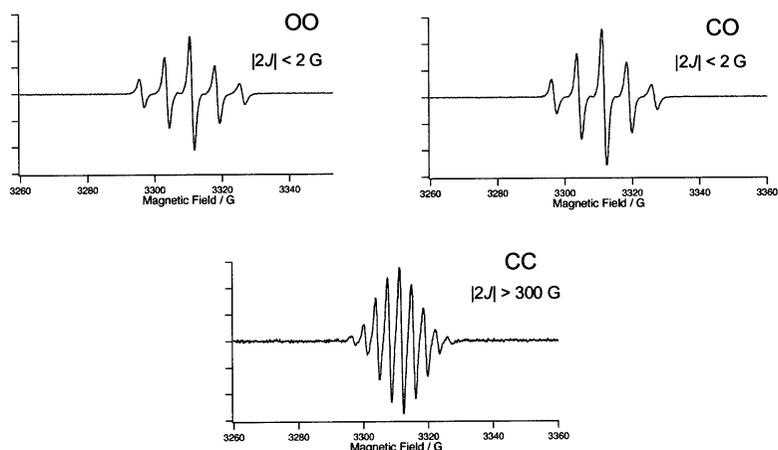


図 26 ジアリールエテンを 2 個つないだ分子 21 での ESR スペクトル変化

5. おわりに

分子 1 個 1 個を論理演算素子として用い、分子でコンピュータを作ることを目指した「分子エレクトロニクス」といわれる研究分野が黎明期にあり、幅広い分野からの様々な提案がなされている²⁸⁾。ここで述べた蛍光、導電性、磁性の光スイッチ分子系は、その中でもユニークな系であり、この新しい分野で新しい展開が生まれることを期待している。

参考文献

- 1) a) B. L. Feringa Ed., *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001. b) G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, 1971. c) H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 2) a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. b) M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985.
- 3) a) K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1311.
- 4) a) T. Kawai, N. Fukuda, D. Dröschl, S. Kobatake, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1194. b) J. Chauvin, T. Kawai, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 2518.
- 5) M. Irie, H. Ishida, T. Tsujioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 6114.
- 6) a) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1119. b) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1399.
- 7) M. Takeshita, M. Irie, *Chem. Lett.* **1998**, 1123.
- 8) K. Yagi, C. F. Soong, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5419.
- 9) A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913.
- 10) T. Kawai, T. Sasaki, M. Irie, *Chem. Commun.* **2001**, 711.
- 11) T. B. Norsten, N. R. Branda, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 347.
- 12) A. Fernández-Acebes, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3285.
- 13) M.-S. Kim, T. Kawai, M. Irie, *Chem. Lett.* **2001**, 702.
- 14) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759.
- 15) a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275. b) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1993**, 1439.
- 16) T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 905.

- 17) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- 18) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587.
- 19) K. Matsuda, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7412.
- 20) a) K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16. b) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
- 21) K. Matsuda, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2577.
- 22) a) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8309. b) K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466.
- 23) a) R. Brière, R.-M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat, P. Rey, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, *11*, 3290. b) S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1374.
- 24) a) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791. b) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537. c) T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2467.
- 25) a) K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie, *Chem. Lett.* **2001**, 436. b) K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8799.
- 26) K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi, M. Irie, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11218.
- 27) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9896.
- 28) a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541. b) T. Nakamura, T. Matsumoto, H. Tada, K.-I. Sugiura Eds. *Chemistry of Nanomolecular Systems: Towards the Realization of Nanomolecular Devices*, Springer, Heidelberg, 2003.

執筆者紹介

松田 建児 (まつだ けんじ)

九州大学大学院工学研究院
応用化学部門(機能) 助手

[ご経歴] 1994年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退, 1994年東京大学理学系研究科助手, 1995年九州大学有機化学基礎研究センター助手, 1998年より現職。2001-2002年日本学術振興会海外特別研究員(兼任): 博士(理学)。

[ご専門] 物理有機化学, 有機物性化学

入江 正浩 (いりえ まさひろ)

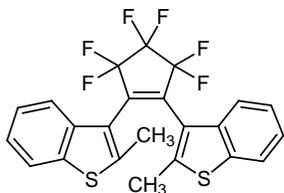
九州大学大学院工学研究院
応用化学部門(機能) 教授

[ご経歴] 1968年京都大学大学院工学研究科博士課程中退, 1968年北海道大学工学部助手, 1978年大阪大学産業科学研究所助教授, 1988年九州大学機能物質科学研究所教授, 1996年より現職: 工学博士。

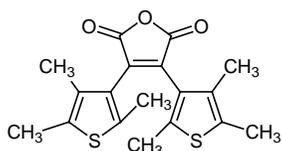
1997-2002年科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業(CREST)「完全フォトクロミック反応系の構築」研究代表者。
1988年高分子学会賞, 1993年光化学協会賞, 1995年ダ・ヴィンチ賞を受賞。

[ご専門] 光化学・分子工学

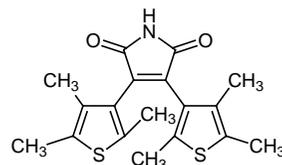
TCI 関連製品



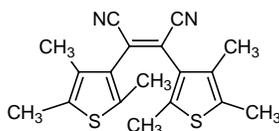
1,2-Bis[2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl]-
3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene
100mg 8,600円 [B2287]



2,3-Bis(2,4,5-trimethyl-
3-thienyl)maleic Anhydride
100mg 24,100円 [B1534]



2,3-Bis(2,4,5-trimethyl-
3-thienyl)maleimide
100mg 21,900円 [B1535]



cis-1,2-Dicyano-
1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene
5g 63,300円 1g 18,500円 [B1536]