

分子集合体を利用した光応答性分子磁性材料 (慶應義塾大学理工学部化学科) 栄長泰明

光照射により磁気特性、金属のスピン状態のスイッチングが可能な固体物質の開発が盛んに行われている。このような光スイッチング機能発現のために、これまでにプルシアンブルー類似体を基本にした分子設計^{1,2}、分子間相互作用を利用できる配位子を用いる分子設計³、などの戦略が用いられてきた。しかし、まだこのような光機能をもつ材料開発は限られており、新たな設計指針の提示が必要となっている。そこで我々は、その新しい設計指針として光応答性の分子集合体を利用した有機-無機複合体の光磁性制御について検討している⁴⁻⁶。

ミセル、脂質二分子膜、単分子膜などの組織化した有機分子自己集合体は、それ自体で生体のもつ自己組織化に基づく機能をもつ。実際にその機能を利用して、原子分子レベルからナノ・メソスコピックレベルに至る無機のもレキュラマニピュレーションに応用する研究なども盛んであるが、本研究では、特に光異性化するフォトクロミック材料を含む自己集合体と分子磁性材料の複合化に着目し、そのような自己集合体を利用して磁気特性を制御するというような新規な光機能システムの構築について述べる。

アゾベンゼンを含む光制御型磁性ベシクル⁴

両親媒性二分子膜として長鎖アルキル基をもつ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}^-$ (**1**) (ベシクル) を用い、合成したアゾベンゼンを含む $\text{C}_{12}\text{AzoC}_5\text{N}^+\text{Br}^-$ (**2**) とポリビニルアルコール (PVA) との複合膜 **3** ($= \mathbf{1} + \mathbf{2} + \text{PVA}$) をガラス基板上にキャストすることにより目的の光応答性ベシクルを作製した。イオン交換により $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を取り込み、 Fe^{2+} と反応させるという段階的合成法によりプルシアンブルー磁性体($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)を複合した(図)。

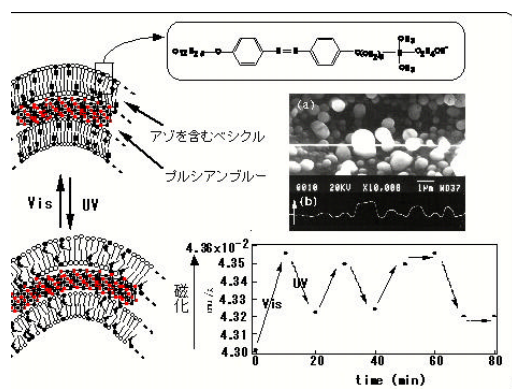


図 シストランス光異性化に伴う磁性の光制御

紫外可視吸収スペクトルより、作製した複合膜は、低温 (12K) においても光照射によるアゾ化合物のシス-トランス異性化が観測された。また、5G での磁化測定では、バルクのプルシアンブルーとほぼ同様に 4.2 K に磁気転移温度をもつ強磁性体であることがわかった。さらにその磁化は、2K における可視-紫外光照射により、アゾ化合物のシス-トランス異性化に伴って減少-増加、すなわち光によりスイッチングさせることができた。これは、アゾベンゼンの光異性化に伴ってベシクルの構造が変化することによるものと示唆

され、そのことにより二分子膜、プルシアンブルー間の静電的相互作用に影響するものと考えられる。

その他、スピロピランの光誘起会合を利用して酸化鉄微粒子の磁気特性を室温にて光制御した例、より大きなアゾ化合物の配向性を利用するために、アゾベンゼンを含む粘土-LB 膜にプルシアンブルーを複合してやはり磁性の光制御に成功した例などについても紹介する。

1. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).
2. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **38**, 4405 (1999).
3. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
4. Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745 (1999).
5. Y. Einaga, Z.-Z. Gu, S. Hayami, A. Fujishima, O. Sato, *Thin Solid Films*, **374**, 109 (2000).
6. Y. Einaga, T. Yamamoto, T. Sugai, O. Sato, *Chem. Mater.*, in press (2002)