

機関番号：32601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050011

研究課題名（和文） 高効率ブーメラン型フォトクロミック系の構築

研究課題名（英文） Development of the Fast Photochromic Molecules

研究代表者

阿部 二郎 (ABE JIRO)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70211703

研究成果の概要（和文）：

研究代表者は紫外光照射により発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを示す架橋型イミダゾール二量体の開発に成功した。このように、高い発色濃度と高速な消色反応速度を併せ持つ高速フォトクロミック分子はこれまでに類を見ず、世界中から注目を集めている。このように、光を照射した時だけ発色する分子は、身近なものとしてはサングラスなどの調光材料の他、高速光変調材料やホログラム材料などへの応用も期待されている。

研究成果の概要（英文）：

We have developed novel fast photochromic molecules, which show instantaneous coloration upon exposure to UV light and rapid fading in the dark. Fast thermal-bleaching kinetics enable a solution color change only where it is irradiated with UV light, because the thermal-bleaching rate is much faster than the diffusion rate of the colored species at room temperature. Photochromic materials showing such intense photocoloration and fast thermal-bleaching performance are promising materials for prospective fast light-modulator applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,700,000	0	8,700,000
2008年度	9,100,000	0	9,100,000
2009年度	8,300,000	0	8,300,000
2010年度	7,800,000	0	7,800,000
総計	33,900,000	0	33,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：フォトクロミズム、ヘキサアリールビスイミダゾール、ラジカル解離

1. 研究開始当初の背景

図1に示すヘキサアリールビスイミダゾール(HABI)は1960年に林太郎、前田候子らにより発見された国産のフォトクロミック分子として知られており、紫外光照射に伴いローフィラジカルを生成するラジカル解離型フォトクロミズムを示す。HABIは光照射によるラジカル生成の量子収率が高く、かつ感度が高いために、現在では主に高分子感光材料のラジカル重合開始剤として広く

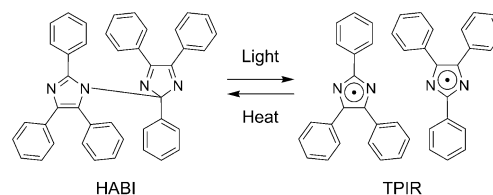


図1. HABIのフォトクロミズム

工業的用途に利用されている。しかし、HABIのフォトクロミズムの着色種であるローファイラジカルは強い酸化力を持つ反応活性種であるために、光記録材料等の機能性材料への応用には不相当と考えられていた。

一方で、研究代表者は電子スピンの深く関わるHABIの潜在的な可能性に着目して、スピン状態光制御という観点から独自の展開を図り、HABI誘導体の単結晶中で可逆的に生成する光誘起ラジカル対の分子構造と電子構造を世界に先駆けて明らかにしてきた。さらに、ラジカルの散逸抑制を目的とした新規誘導体を合成し、このラジカル散逸抑制型HABIではラジカル特有の副反応が抑えられているため、繰り返し耐久性が大幅に向上し、かつ従来の誘導体より高速な熱消色反応速度を有することを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究では、理論化学的方法論に立脚した分子設計により、遷移状態を含む反応経路の最適化を行い、従来のHABI誘導体を遙かに凌駕する熱消色反応速度を有する高速フォトクロミック系の創出を目指した。すなわち、光照射時のみ高効率で着色し、光遮断によりミリ秒以下の時間領域で消色反応が終了する系を開発することで、高速スマートウィンドウや、実時間ホログラフィーなどのように高速熱戻り反応が主役となって活躍する応用領域を開拓する。

3. 研究の方法

われわれは発色体であるTPIRの散逸を抑制し、高速フォトクロミズムを実現することを目的として、図2に示す新規HABI誘導体1,8-TPID-naphthaleneを開発した。1,8-TPID-naphthaleneは紫外光照射により無色から緑色に発色するフォトクロミズムを示す。このラジカル散逸抑制型HABIでは、二つのTPIRをナフタレンの1位と8位に配

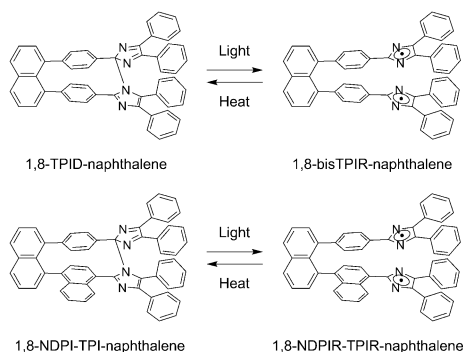


図2. ナフタレン架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズム

することで、TPIRの媒体中への散逸を抑制

し、ラジカル再結合反応の迅速化と繰り返し特性の向上を図っている。HABIから生成するTPIRは散逸ラジカルとして媒体中に拡散し、半減期がラジカル濃度に依存する二次反応でラジカル二量化反応が進行するのに対して、1,8-TPID-naphthaleneの発色体である1,8-bisTPIR-naphthaleneのラジカル二量化反応は一次反応に従う。従来のラジカル散逸型HABIと比較して、消色反応速度は大幅に増大し、室温ベンゼン溶液における半減期を730 msに短縮することができた。

さらに、熱消色反応の高速化を図るため、新たなリンカー部位として[2.2]パラシクロファン骨格を採用した新規ラジカル散逸抑制型HABI (*pseudogem-bisDPI*[2.2]PC, **3**)を設計、合成し、そのフォトクロミック特性の検討を行った(図3)。**3**のベンゼン溶液を用いてナノ秒過渡吸収分光測定を行った結果、熱消色反応は1次反応であり、298 Kにおける着色体の半減期は33 ミリ秒と非常に高速であることが明らかになった。これはTPIRの散逸を抑制するリンカー部位を[2.2]パラシクロファン骨格としたことでTPIRの散逸がより強く抑制され、ラジカル解離-再結合の過程における分子の構造変化が減少したためであると言える。

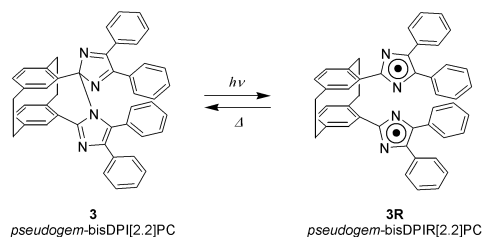


図3. [2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズム

4. 研究成果

光によって物質の色が可逆的に変化する現象はフォトクロミズムとして知られている。一般的なフォトクロミック分子は消色状態に紫外光照射することで発色し、可視光照射による光化学反応、あるいは熱反応により消色状態に戻る。自然界では視覚を司っている光受容色素タンパク質であるロドプシン中のレチナールを代表として、フォトクロミック分子は様々な機能の発現を調節する光スイッチとして重要な役割を担っている。一方で、物質の光学特性、電気特性、磁気特性、形状などを光によって可逆的に制御する研究が活発に進められているが、従来のフォトクロミック分子では熱消色反応が完全に終了するまでには数十秒から数分要するため、フォトクロミズムを利用して物質の種々の特性を可逆的に高速変化させることは困難

である。自然界ではフォトクロミック分子の高速熱消色反応を積極的に利用したエネルギー変換システムが存在する。好塩菌 *Halobacterium salinarium* の膜内タンパクであるバクテリオロドプシン (BR) は、光エネルギーを利用してプロトン細胞膜の内側から外側の一方に輸送する光駆動プロトンポンプであり、光エネルギーを電気化学ポテンシャルエネルギーに変換する機能を有している。BR の完全循環型光化学過程には BR 中に存在するレチナルの光異性化をトリガーとするタンパク質分子のコンフォメーション変化が関わっており、1 サイクルに要する時間は約 10 ms 程度である。このように光により引き起こされる完全循環型高速現象を人工的に実現するためには、高速熱消色反応を示すフォトクロミック分子の存在が不可欠であるが、光反応の量子収率が高く、なおかつ高速熱消色反応を示す系は知られていなかった。

研究代表者は紫外光照射により生成した発色体が室温溶液状態において数百ミリ秒で完全消色する高速フォトクロミック分子を世界に先駆けて創出した。研究代表者が開発した高速フォトクロミック分子は、本質的に BR の光化学サイクルに匹敵する完全循環型高速光スイッチ特性を有しているといえる。このような高い光反応量子収率、高い発色濃度、および高速熱消色特性を併せ持つフォトクロミック分子は類を見ないことから、産業用途としては調光材料に留まらず、幅広い分野での応用展開が期待されている。本研究で得られた成果を基盤として、従来から知られているフォトクロミック分子では実現することが困難であった実用的高速調光材料、実時間ホログラム材料、高速フォトメカニカル変換材料、高速フォトニクス材料などのような、革新的フォトクロミック材料の開発が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

1. K. Mutoh, J. Abe, Comprehensive understanding of structure photosensitivity relationships of photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 4650-4656. (査読有)
2. S. Hatano, K. Sakai, J. Abe, Unprecedented radical-radical reaction of a [2.2]paracyclophane derivative containing an imidazolyl radical moiety, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4152-4155. (査読有)

3. K. Mutoh, S. Hatano, J. Abe, An efficient strategy for enhancing the photosensitivity of photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2010**, *23*, 301-306. (査読有)
4. M. Takizawa, A. Kimoto, J. Abe, Photochromic organogel based on [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer with tetrapodal urea moieties, *Dyes Pigm.*, **2010**, *89*, 254-259. (査読有)
5. A. Kimoto, A. Tokita, T. Horino, T. Oshima, J. Abe, Fast photochromic polymers carrying [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 3764-3769. (査読有)
6. Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto, J. Abe, Remarkable acceleration for back-reaction of a fast photochromic molecule, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1112-1115. (査読有)
7. A. Kikuchi, Y. Harada, M. Yagi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, J. Abe, Photoinduced diffusive mass transfer in *o*-Cl-HABI amorphous thin films, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2262-2264. (査読有)
8. A. Kimoto, K. Iwasaki, J. Abe, Formation of photoresponsive gold nanoparticle networks via click chemistry, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 152-156. (査読有)
9. H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, Ultrafast photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative with pyrenyl groups: dispersive reaction from femtosecond to 10 ns time regions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7256-7263. (査読有)
10. A. Kimoto, S. Niitsu, F. Iwahori, J. Abe, Formation of hexaarylbiimidazole heterodimers via cross recombination of two lophyl radicals, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1339-1342. (査読有)
11. Y. Kishimoto, J. Abe, A fast photochromic molecule that colors only under UV light, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4227-4229. (査読有)
12. K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, Photochromism of a radical diffusion-inhibited hexaarylbiimidazole derivative with intense coloration and fast decoloration performance, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3105-3108. (査読有)

13. S. Hatano, J. Abe, Activation parameters for the recombination reaction of intramolecular radical pairs generated from the radical diffusion-inhibited HABI derivative, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 6098-6103. (査読有)

14. F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, Rational design of a new class of diffusion-inhibited HABI with fast back-reaction, *J. Phys. Org. Chem.*, **2007**, *20*, 857-863. (査読有)

[学会発表] (計 115 件)

1. Jiro Abe, Fast photochromism of [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers, 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP), 2010 年 10 月 18 日, 日石横浜ホール

2. 阿部二郎, 実用的高速フォトクロミック材料の開発, 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-27), 2010 年 6 月 25 日, 千葉大学

3. 阿部二郎, 高速フォトクロミック分子の開発, 電気化学会第 77 大会, 2010 年 3 月 29 日, 富山大学五福キャンパス

4. Jiro Abe, Photochromic molecules with unprecedented fast thermal bleaching performance, International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, 2009 年 10 月 25 日, East China University of Science and Technology

5. 阿部二郎, 高速フォトクロミック分子の開発, 第 4 回相模ケイ素材料フォーラム, 2009 年 8 月 27 日, 相模中央化学研究所

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

1. 名称: フォトクロミック材料の光感度向上方法

発明者: 鵜田敦大、堀野建、大嶋豊嗣、阿部二郎

権利者: 三菱瓦斯化学株式会社、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2010-007282

出願年月日: 2010 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

2. 名称: フォトクロミック材料の消色速度の調節方法

発明者: 鵜田敦大、堀野建、大嶋豊嗣、阿部二郎

権利者: 三菱瓦斯化学株式会社、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2010-007262

出願年月日: 2010 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

3. 名称: セキュリティインク

発明者: 阿部二郎、木本篤志

権利者: 学校法人青山学院、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2009-289154

出願年月日: 2009 年 12 月 21 日

国内外の別: 国内

4. 名称: 読取装置

発明者: 阿部二郎、木本篤志

権利者: 学校法人青山学院、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2009-289153

出願年月日: 2009 年 12 月 21 日

国内外の別: 国内

5. 名称: 表示装置

発明者: 阿部二郎、木本篤志

権利者: 学校法人青山学院、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2009-289152

出願年月日: 2009 年 12 月 21 日

国内外の別: 国内

6. 名称: フォトクロミック材料

発明者: 鵜田敦大、堀野建、大嶋豊嗣、阿部二郎、木本篤志

権利者: 三菱瓦斯化学株式会社、阿部二郎

種類: 特許

番号: 特願 2009-281966

出願年月日: 2009 年 12 月 11 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

1. 名称: 架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール新規化合物およびその誘導体、該化合物の製造方法、ならびに該製造方法に用いられる前駆体化合物

発明者: 阿部二郎、岸本雄太、加藤大輔、木本篤志

権利者: 阿部二郎、関東化学株式会社

種類: 特許

番号: 4643761 号

取得年月日: 2010 年 12 月 10 日

国内外の別: 国内

[その他]

新聞掲載

1. 化学工業日報、2010 年 4 月 14 日

2. 日経新聞、2009 年 4 月 3 日夕刊

3. 北海道新聞、2009 年 4 月 2 日朝刊

4. 河北新報、2009 年 4 月 2 日朝刊

5. 陸奥新報、2009 年 4 月 2 日朝刊

6. 日刊工業新聞、2009 年 4 月 2 日

7. 化学工業日報、2009年4月1日
8. 科学新聞、2009年3月27日
9. 読売新聞、2008年8月3日朝刊
10. しんぶん赤旗、2008年7月27日朝刊
11. 日刊工業新聞、2008年7月17日朝刊
12. 毎日新聞、2008年7月15日朝刊

研究室ホームページ

<http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/abe.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 二郎 (ABE JIRO)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70211703