

平成22年6月4日現在

研究種目：基盤研究（C）  
研究期間：2007～2009  
課題番号：19550142  
研究課題名（和文） 超薄膜ジアリールエテンポリマーのフォトクロミック反応挙動と物性評価  
研究課題名（英文） Photochromic Reaction Behavior and Property of Diarylethene Polymers in Ultra Thin Films  
研究代表者  
小島 誠也（KOBATAKE SEIYA）  
大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00325507

研究成果の概要（和文）：本研究では、フォトクロミック化合物であるジアリールエテンポリマー薄膜、ガラス基板へのジアリールエテンの固定化およびジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子を合成し、そのフォトクロミック反応挙動および物性評価について研究した。得られた薄膜は溶液中および固体状態においても高効率なフォトクロミック反応を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： This work deals with synthesis of thin films of diarylethene polymer, immobilization of diarylethene on glass substrates, and gold-nanoparticles covered with diarylethene polymers, and their physical and chemical properties. The resulting thin film was found to exhibit high efficient photochromic reactions in the solid state as well as in the solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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・ジアリールエテン・超薄膜・金ナノ粒子・フォトパターニング・結晶成長・ポリマー

## 1. 研究開始当初の背景

近年、さまざまな分野においてナノテクノロジー、ナノサイエンス、光技術が重要

視されており、ナノ空間における材料開発、デバイスへ向けたアプローチが行われている。一方、超薄膜は、有機材料、無機材料に関わらず、エレクトロニクス分野やフォ

トニクス分野において重要な役割を果たしている。超薄膜とは、数nmから数10nmの薄膜のことであり、分子自身が表面あるいは界面近傍に存在するためバルク自身の性質とは大きく異なることがある。超薄膜作製には、低分子化合物の蒸着法、高分子有機溶液のスピンコーティング法、シランカップリング剤を用いたガラス基板上への単分子層形成、およびLB膜法などがある。最近、申請者はフォトクロミック化合物であるジアリールエテンを側鎖に有するスチレンモノマーを合成し、ラジカル重合によるフォトクロミックポリマーの合成およびリビングラジカル重合による分子量の揃ったフォトクロミックポリマーの合成に成功している。フォトクロミック色素はポリスチレンの側鎖に高密度で導入できるため、超薄膜においても高感度でフォトクロミック反応することが予想される。

ジアリールエテンは、図1に示すように無色の開環体から紫外光を受けると着色した閉環体へと光異性化する。着色した状態は熱的に安定であり、可視光照射により元の無色の状態へと戻る。これまで、ジアリールエテンのフォトクロミック反応性について十分に検討されており、溶液中においては構造と反応性の系統的な相関が明らかになっている。また、ジアリールエテンには2種類の安定なコンフォメーションが存在し、溶液中ではそれらが平衡状態にあるが、固体状態ではガラス転移温度以下においてはコンフォメーションが固定されており、一方のコンフォメーションのみ反応する。ポリマー中のような固体状態では、反応性を決める因子はジアリールエテンの構造だけでなく、コンフォメーションに大きく依存する。ジアリールエテン結晶中での反応挙動について詳しく検討し、ジアリールエテンの反応点間距離が反応性に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。すなわち、反応点間距離が4.2Å以下では結晶状態でフォトクロミック反応を示すが、それ以上では反応しない。

一方、超薄膜はポリマーバルクの性質とは大きく異なる。特に、ガラス転移温度はバルク状態よりも低い。このような超薄膜のフォトクロミック反応挙動および物性評価を行うことにより、これまでポリマーバルクでは予想し得ないフォトクロミック反応挙動の新しい可能性が生まれることが予想でき、フォトクロミック超薄膜は材料設計の立場からも重要である。

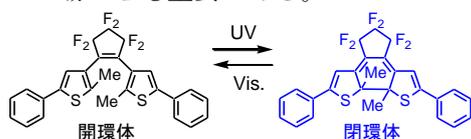


図1 ジアリールエテンのフォトクロミック反応

## 2. 研究の目的

本研究ではフォトクロミックジアリールエテンを有する超薄膜のフォトクロミック反応挙動を明らかにするために、超薄膜作製およびジアリールエテンの構造の違いによる反応挙動について詳細に検討する。具体的には、構造の異なるフォトクロミックポリマーの合成と超薄膜作製、金ナノ粒子へのジアリールエテンポリマーの固定化、ガラス基板上へのジアリールエテンの固定化、およびそれらのフォトクロミック反応挙動と物性評価を行う。特に、フッ素原子を有するジアリールエテンにおいてはジアリールエテン色素の界面での反応挙動に興味を持たれ、フッ素原子が空気界面に露出し、これまで研究されなかった水などの接触角の変化も期待できる。

本研究では、光機能性を有するフォトクロミック化合物あるいはフォトクロミックポリマーの超薄膜を作製し、フォトクロミック反応挙動および物性評価について検討した。

## 3. 研究の方法

本研究では、超薄膜状態でのフォトクロミック反応挙動および超薄膜フォトクロミック反応に伴う物性評価について検討した。具体的には、(1) フォトクロミックポリマーの合成と金ナノ粒子への固定化およびそのフォトクロミック反応挙動、(2) シランカップリング剤を用いたガラス基板上へのジアリールエテンの固定化とフォトクロミック反応挙動、(3) 超薄膜表面の物性変化、(4) 表面形状変化に伴う表面物性変化について研究した。

## 4. 研究成果

### (1) フォトクロミックポリマーの合成と金ナノ粒子へ固定化およびそのフォトクロミック反応挙動

ジアリールエテンを有するスチレンモノマーを合成し、可逆的付加開裂型連鎖移動(RAFT)重合によって分子量と末端基の制御されたポリマーを合成した。末端基には、定量的にチオエステル基が導入され、SHに変換後、ジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子を作製した。ジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子のフォトクロミック反応挙動について検討した結果、高密度でジアリールエテン色素が導入されているため、プラズモン共鳴吸収とジアリールエテン閉環体との分光学的な相互作用が明らかとなり、反応のクエンチ、およびジアリールエテン閉環体の吸収波長のシフトが観察さ

れ、金ナノ粒子周辺の屈折率に大きく依存することが明らかとなった。このように、金ナノ粒子周辺の環境をフォトクロミック化合物の吸収波長のシフトからセンシングできることが明らかとなった。

さらに、粒子の大きな金ナノ粒子を合成し、フォトクロミック反応挙動および表面プラズモン共鳴との相関について検討した。その結果、フォトクロミック反応に伴い屈折率が大きく変わるため、表面プラズモン共鳴ピークが45 nmシフトすることが認められた。

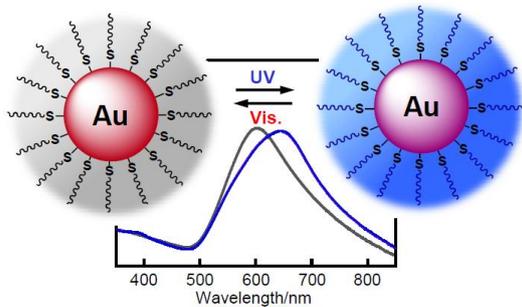


図2 フォトクロミック反応に伴う表面プラズモン共鳴ピークの可逆的なシフト

## (2) シランカップリング剤を用いたガラス基板上へのジアリールエテンの固定化とフォトクロミック反応挙動

図3に示すように、フォトクロミックジアリールエテン分子を有するシランカップリング剤を合成し、ガラス基板上へ固定化を行った。得られたガラス基板は紫外光照射により可視域に吸収ピークが現れ、ジアリールエテンが被覆していることを確認した。ガラス基板上では、紫外光照射により、79%まで反応が進行することが明らかとなった。ジアリールエテンの被覆率を計算すると、1.5分子/nm<sup>2</sup>であり、高い密度でフォトクロミックジアリールエテンが被覆されていることが認められた。分子が密に隣接しているけれども、比較的高い変換率まで反応が進行することが明らかとなった。

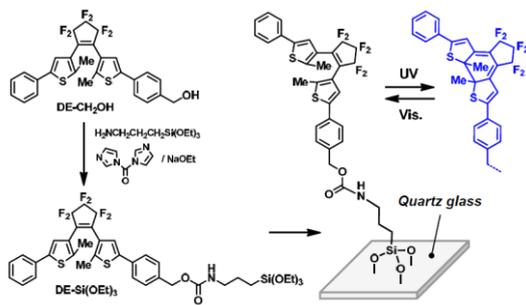


図3 ガラス基板上へのジアリールエテンの固定化

## (3) 超薄膜表面の物性変化

フォトクロミックポリマーのガラス基板上への超薄膜を作製し、フォトクロミック反応挙動について検討した。まず、構造の異なるフォトクロミックジアリールエテンポリマーを合成し、石英ガラス基板上へスピコートすることにより薄膜を作製した。薄膜のフォトクロミック反応挙動は反応率の違いによる量子収率の変化として評価した。その結果、溶液中ではジアリールエテンが反応可能なコンフォメーションと反応不可能なコンフォメーションに存在するため、閉環反応量子収率は反応率に依存せず一定となった。一方、固体状態ではそれぞれのコンフォメーションは固定されているため、反応に伴って量子収率は低下し、光定常状態で最小となった。

## (4) 表面形状変化に伴う表面物性変化

ある種のジアリールエテンとPMMAの混合物フィルムを作製し、130℃に加熱することによって、ジアリールエテンの結晶が起これ、表面形状を変えることに成功した。紫外光を照射すると、130℃に加熱しても結晶成長は起こらずアモルファスのままであった。そこで、マスクパターンを用いて部分的に紫外光を照射することによって、特定の部分のみ結晶成長させることに成功した。その結果を図4に示す。紫外光を照射した部分はアモルファス状態であり、水に対する接触角は82°であった。一方、紫外光未照射部分は結晶成長が起これ、接触角は117°にまで上昇した。

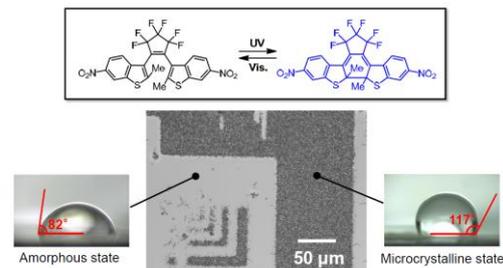


図4 ジアリールエテンとポリ(MMA)の混合フィルムのフォトパターニングと水に対する接触角

## 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25件)(すべて査読有)

① D. Kitagawa, I. Yamashita, S. Kobatake  
Photoinduced micropatterning by polymorphic crystallization of a photochromic diarylethene in a polymer film  
*Chem. Commun.*, **46**, 3723-3725 (2010).

- ② H. Nishi, S. Kobatake  
Fabrication and photochromism of high density diarylethene monolayer immobilized on a quartz-glass substrate  
*Chem. Lett.*, **39**, 638-639 (2010).
- ③ H. Nishi, T. Asahi, S. Kobatake  
Light-controllable surface plasmon resonance absorption of gold nanoparticles covered with photochromic diarylethene polymers  
*J. Phys. Chem. C*, **113**, 17359-17366 (2009).
- ④ S. Kobatake, Y. Terakawa, H. Imagawa  
Solvent effect on photochromism of a dithienylperfluorocyclopentene having diethylamino group  
*Tetrahedron*, **65**, 6104-6108 (2009).
- ⑤ S. Kobatake, H. Imagawa, H. Nakatani, S. Nakashima  
The irreversible thermo-bleaching function of a photochromic diarylethene having trimethylsilyl groups  
*New J. Chem.*, **33**, 1362-1367 (2009).
- ⑥ N. Izumi, N. Nishikawa, S. Yokojima, Y. Kojima, S. Nakamura, S. Kobatake, M. Irie, K. Uchida  
Photo-induced reversible topographical changes of photochromic dithienylethene microcrystalline surfaces  
*New J. Chem.*, **33**, 1324-1326 (2009).
- ⑦ H. Nishi, S. Kobatake  
Photochromism and optical property of gold nanoparticles covered with low-polydispersity diarylethene polymers  
*Macromolecules*, **41**, 3995-4002 (2008).
- ⑧ S. Kobatake, I. Yamashita  
Synthesis of photochromic diarylethene polymers for a write-by-light/erase-by-heat recording system  
*Tetrahedron*, **64**, 7611-7618 (2008).
- ⑨ H. Nishi, S. Kobatake  
Reduction reaction to thiol group of dithiobenzoate end group in polystyrene polymerized by reversible addition-fragmentation chain transfer  
*Chem. Lett.*, **37**, 630-631 (2008).
- ⑩ S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie  
Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation  
*Nature*, **446**, 778-781 (2007).
- ⑪ S. Kobatake, Y. Terakawa  
Acid-induced photochromic system switching of diarylethene derivatives between P- and T-types  
*Chem. Commun.*, 1698-1700 (2007).
- ⑫ S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie  
Single-crystalline photochromism of diarylethene dimers bridged by a spiro structure  
*J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 960-967 (2007).

[学会発表] (計 52 件)

- ① 西 弘泰, 朝日 剛, 小島誠也  
金および銀ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンのフォトクロミック増強反応  
日本化学会第 90 春季年会 (近畿大学, 2010 年 3 月 26-29 日)
- ② 北川大地, 小島誠也  
光照射によるジアリールエテンの結晶成長制御とマイクロパターンニング  
日本化学会第 90 春季年会 (近畿大学, 2010 年 3 月 26-29 日)
- ③ 西 弘泰, 朝日 剛, 小島誠也  
金ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンの光反応増強効果  
2009 年光化学討論会 (桐生市民文化会館, 2009 年 9 月 16-18 日)
- ④ H. Nishi, T. Asahi, S. Kobatake  
Control of Local Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle by Photochromic Reaction of Diarylethenes  
XXIV International Conference on Photochemistry (Toledo, Spain, July 19-24, 2009)
- ⑤ 西 弘泰, 小島誠也, 朝日 剛  
フォトクロミックポリマーを被覆した金ナノ粒子の特異な光学特性  
第 58 回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場, 2009 年 5 月 27-29 日)
- ⑥ 西 弘泰, 朝日 剛, 小島誠也  
ジアリールエテンポリマー被覆金ナノ粒子の表面プラズモン制御と増強効果  
日本化学会第 89 春季年会 (日本大学, 2009 年 3 月 27-30 日)
- ⑦ 小島誠也, 山下いつか, 藤原弘子  
フォトクロミックジアリールエテン結晶の光誘起結晶多形相転移  
第 17 回有機結晶シンポジウム (大阪大学, 2008 年 11 月 13-14 日)
- ⑧ S. Kobatake, I. Yamashita  
Photoinduced phase transition of polymorphic crystals of a photochromic diarylethene  
New horizons of photochromism: From design of molecules to applications (Arras, France, October 12-15, 2008)
- ⑨ 西弘泰, 小島誠也  
フォトクロミックポリマーの光異性化反応による金ナノ粒子表面プラズモンスイッチング  
第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学, 2008 年 9 月 24-26 日)
- ⑩ 西 弘泰, 小島誠也  
金属ナノ粒子・ジアリールエテン複合体の光反応に伴う特性変化  
2008 年光化学討論会 (大阪府立大学, 2008 年 9 月 11-13 日)
- ⑪ S. Kobatake, I. Yamashita  
Photoinduced phase transition between

polymorphic crystals of a photochromic diarylethene

XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008) (Osaka, Japan, August 23-31, 2008)

⑫ H. Nishi, S. Kobatake

Reactivity and optical property of diarylethene-gold nanoparticle complex in the film

XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008) (Osaka, Japan, August 23-31, 2008)

⑬ S. Kobatake, I. Yamashita

Photoinduced Phase Transition between Polymorphic Crystals of a Photochromic Diarylethene

XXII IUPAC Symposium on Photochemistry (Gothenburg, Sweden, July 28-August 1, 2008)

⑭ H. Nishi, S. Kobatake

Photochromism and Optical Property of Gold Nanoparticles Covered with Low-Polydispersity Diarylethene Polymers

XXII IUPAC Symposium on Photochemistry (Gothenburg, Sweden, July 28-August 1, 2008)

⑮ 西 弘泰, 小島誠也

光機能性ジアリールエテンポリマーおよびブロックポリマー被覆金ナノ粒子の合成  
第 57 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜, 2008 年 5 月 28-30 日)

⑯ 西 弘泰, 小島誠也

フォトクロミックジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子の光学特性  
日本化学会第 88 春季年会 (立教大学, 2008 年 3 月 26-30 日)

⑰ 西 弘泰, 小島誠也

金ナノ粒子-ジアリールエテンポリマー複合体のフォトクロミック反応挙動と吸収特性

2007 年光化学討論会 (信州大学, 2007 年 9 月 26-28 日)

⑱ 山下いつか, 小島誠也

フォトクロミックジアリールエテン結晶の光誘起結晶多形相転移

2007 年光化学討論会 (信州大学, 2007 年 9 月 26-28 日)

⑲ 小島誠也, 西 弘泰

鎖長の制御されたジアリールエテンポリマーで被覆した金ナノ粒子のフォトクロミックセンシング

第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学, 2007 年 9 月 19-21 日)

⑳ 西 弘泰, 小島誠也

ジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子の合成とフォトクロミズム

第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館, 2007 年 5 月 29-31 日)

[図書] (計 3 件)

① S. Kobatake, M. Irie

Morphology changes of photochromic single crystals (Chapter 23)

Molecular Nano Dynamics Vol. 2, Eds. by H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, K. Uosaki

pp. 443-457, 2009, Wiley-VCH.

② 小島誠也, 森本正和, 入江正浩

光機能性有機分子結晶 (第 3 章, 第 2 節, 16)  
超分子サイエンス&テクノロジー - 基礎からイノベーションまで-, 国武豊喜監修  
pp. 657-666, 2009, (株)エヌ・ディー・エス.

③ 小島誠也

有機フォトクロミック化合物を用いたリライタブルフルカラー表示材料 (第 5 章・第 1 節)

最新『機能性色素』大全集

pp. 151-164, 2007, 技術情報協会.

[その他]

ホームページ等

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/kobatakela/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小島 誠也 (KOBATAKE SEIYA)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00325507

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし