

平成 22 年 4 月 6 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 年度～2010 年度

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・准教授

研究者番号：70211703

研究代表者の専門分野：物性化学

科研費の分科・細目：

キーワード：フォトクロミズム、HABI、ラジカル解離、[2.2]パラシクロファン

1. 研究計画の概要

ヘキサアリアルビスイミダゾール (HABI) は 1960 年に発見された純国産のラジカル解離型フォトクロミック化合物であり、特異な光発色機能は、当時、世界的に注目され多くの研究が行われた。淡黄色の HABI は溶液・結晶の何れの状態においても紫外光照射により、二つのイミダゾール環を結ぶ C-N 結合が均等開裂し、発色体である赤紫色のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) を生成するフォトクロミズムを示す。本研究では、従来の HABI 誘導体を凌駕する熱消色反応速度を有する実用的な高速フォトクロミック分子の創出を目指す。すなわち、光照射時にもみ高効率で発色し、光遮断により数十ミリ秒程度の時間領域で消色反応が終了する系を開発することで、高速発消色調光レンズや、実時間ホログラフイー、光情報表示デバイスなどのように高速消色反応が活躍する応用領域を開拓する。

2. 研究の進捗状況

申請者は平成 20 年度までに、二つの TPIR をナフタレンの 1 位と 8 位に配するラジカル散逸抑制型 HABI を開発することで、TPIR の媒体中への散逸を抑制し、消色反応の大幅な高速化（室温ベンゼン溶液における半減期は 179 ms）と繰り返し特性の向上に成功した。ベンゼン溶液に 365 nm の紫外光を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを観測することができる。この研究成果は *Org. Lett.* に掲載されたが、*Nature* や *C&EN News* に研究ハイライトとして紹介されたのをはじめとして、毎日新聞、読売新

聞等の一般紙にも取り上げられた。

フォトクロミック材料を実時間ホログラムのような光学素子へ応用するためには熱消色反応が数百ミリ秒以内に完了することが好ましく、ラジカル散逸抑制型 HABI の熱消色反応のさらなる高速化が望まれる。また、高速化だけではなく実用に供するためには高分子マトリクス中などの薄膜状態において可逆的かつ繰り返し耐久性を有することが要求される。平成 21 年度には、二つの TPIR を [2.2]パラシクロファンで架橋した [2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体 *pseudogem-bisDPI[2.2]PC* の合成開発に成功した。*pseudogem-bisDPI[2.2]PC* の発色体の半減期は、室温ベンゼン溶液中で 33 msec と極めて短いために、残像を見せることなく、紫外光照射時のみ発色するという極めてユニークな光応答性を示す。フォトクロミック化合物を機能性材料へ応用するためには、フォトクロミズムが固体状態においても発現され、かつ高い繰り返し耐久性を有していることが望ましい。*pseudogem-bisDPI[2.2]PC* を高分子マトリクス中に分散させたフィルムを作製し、紫外光を照射したところ溶液状態と同じように可逆的に無色から青色へ着色するフォトクロミズムを示した。ホスト高分子の種類に関わらず熱消色反応は 1 秒程度で収束することが明らかとなった。中でもポリ（メタクリル酸メチル）をホスト高分子とした場合では高い繰り返し耐久性を示し、パルスレーザー（パルス幅：5 nsec、出力：4 mJ/pulse）を 1 万ショット照射した後においても発色体の吸光度の顕著な減少は確認できなかった。このように、高い安定性と高速熱消色反応を兼ね備えたフォトクロミック

分子は類を見ず、これまでのフォトクロミック分子の概念を大きく覆すものとなった。

平成 21 年度後半には、実用に供する高性能化を目指して、以下の項目について検討を行った。

(1) フォトクロミック反応の高感度化

調光サングラスを代表とする調光材料に応用するためには、UVA 領域の紫外線のみならず、波長 400nm 付近の可視光に反応して発色する高感度なフォトクロミック分子が求められる。そこで、理論化学に立脚した分子設計により、可視光にも応答する発色感度の高感度化を達成することに成功した。この新規誘導体については、2009 年 12 月より関東化学株式会社より試薬販売を開始した。

(2) 消色速度の高速化

高速フォトクロミック分子の用途は、消色速度に応じて使い分けられることができるが、消色速度が数秒の場合には調光材料、数十ミリ秒の場合には実時間イメージング材料に応用可能である。一方、高速光変調素子に応用するためには、数十マイクロ秒程度で消色する超高速フォトクロミック分子の創出が不可欠であるが、マークス理論に基づき発色体を不安定化することで熱消色速度の劇的な高速化 (30 マイクロ秒) に成功した。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。研究計画時には考えていなかった [2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の合成開発に成功したことは大変重要な研究成果である。合成が比較的容易であり、様々な誘導体を合成することができるため、用途に応じた多様な化合物の創出を可能にした。実際に、関東化学株式会社と共同研究を行うことで、いくつかの高速フォトクロミック分子を試薬として販売するに至った。

4. 今後の研究の推進方策

これまでの 3 年間は、電子状態理論を基盤とするフォトクロミック特性のチューニングに注力してきた。最終年度には、実時間ホログラフィーや高速光変調素子などの光学素子開発に取り組み、真に実用的な高速フォトクロミック分子として産業に供するレベルにまで発展させることを目標とする。

5. 代表的な研究成果

(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 Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto, J. Abe, Remarkable acceleration for back-reaction of a fast photochromic molecule, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(7), 1112-1115, **2010**. 査読有
- ② 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.*, 131(21), 7256-7263, **2009**. 査読有

③ Y. Kishimoto, J. Abe, A fast photochromic molecule that colors only under UV light, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(12), 4227-4229, **2009**. 査読有

④ 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.*, 10(14), 3105-3108, **2009**. 査読有

⑤ F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, Rational design of a new class of diffusion-inhibited HABI with fast back-reaction, *J. Phys. Org. Chem.*, 20(11), 857-863, **2007**. 査読有

[学会発表] (計 86 件)

① 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

② 阿部二郎、高速フォトクロミック分子の開発、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学本部キャンパス

③ 阿部二郎、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

④ 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 7 件)

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：関東化学株式会社、阿部二郎

種類：特許

番号：PCT/JP2009/006326

出願年月日：2009 年 11 月 24 日

国内外の別：国内、国外 (PCT 出願)

[その他]

研究室ホームページ

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