

有機光機能材料

入江, 正浩
九州大学機能物質科学研究所素子開発部門物性計測研究分野

内田, 欣吾
九州大学機能物質科学研究所素子開発部門物性計測研究分野

谷尾, 宣久
九州大学機能物質科学研究所素子開発部門物性計測研究分野

<https://doi.org/10.15017/6579>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (2), pp.107-113, 1991-03-30. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン :
権利関係 :

有機光機能材料

入江正浩・内田欣吾・谷尾宣久

(九州大学機能物質科学研究所素子開発部門物性計測研究分野)

Materials for Molecular Photonics

Masahiro IRIE, Kingo UCHIDA, and Norihisa TANIO

Recent progress of photochromic compounds for optical data storage media and a new proposal for the construction of efficient photoresponsive polymers are described.

1. はじめに

光と有機物質との相互作用には、非線形光学応答などの物理過程とフォトクロミック反応などの化学過程とがある。これらの物理過程、化学過程を応用した材料が有機光機能材料である。物理過程を利用した非線形光学材料では、すでに無機化合物を用いた光学素子が存在しており、それよりも優れた機能をめざして有機化合物の分子設計・材料設計がすすめられている。しかし、非線形光学材料の分子設計は容易ではない。非線形感受率は、分子自身の性質に加えてそれらの配列—結晶構造—によるからである。分極率の大きい分子を設計することは容易であるが、非線形光学効果は、それらの分子が結晶中において分極を打ち消さないように配列した場合にのみ現れるからである。現在までの知識では、分子を設計し合成することはできても、その結晶構造を予測することは出来ない。ここに非線形光学材料設計の限界がある。

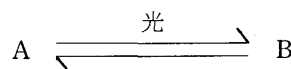
光化学過程には、不可逆過程と可逆過程とがある。不可逆過程はすでにフォトレジストなどのプロセス材料に利用されている。可逆性を生かした最初の例は、光イオン化反応を用いた有機光導電体(OPC)である。現在では、コピー機の感光体の7-8割が、OPCに置き変わっている。次に期待されているのは、光記録への応用である。書換え型には、可逆性が要求される。フォトクロミック化合物がその候補の1つであり研究が活発にすすめられている。これら化学過程に用いら

れている有機光機能材料の場合、それらの分子設計・材料設計は比較的容易である。それらの機能が分子1つ1つの分子物性を比較的直接的に反映しているからである。孤立分子の分子設計をすすめることで材料の機能を予測することが可能である。物理過程に比べてここに化学過程の利用の優位性がある。しかし、化学反応には必ず副反応が存在しており耐久性に問題がある。これが、化学過程の欠点である。このことを克服することが要求されている。

物性計測分野では、化学過程を用いた有機光機能材料、特にフォトクロミック分子を用いた光機能材料の開発をめざして研究をすすめている。その一端を紹介する。

2. フォトクロミック材料

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が分子量を変えずに、化学結合の組替えにより、吸収スペクトルの異なる2つの異性体を可逆的に生成する現象を言う。



フォトクロミズムの最初の報告は、1876年、英国の化学者 ter Meer によりなされている¹⁾。彼はジニトロメタンのカリウム塩が光を受けると変色することを指摘した。同じ頃、W. Marckwaldもテトラクロル- α -ケトジヒドロナフタレンの結晶が日光にあたると赤

紫色に変化し、暗所では無色に戻ることを認めている²⁾。フォトクロミズムはこのように古くから知られた現象であり、この現象を示す多くの化合物が知られている。しかし、ごく最近まで学術研究の対象としての興味は持たれていなかったが、実用材料をめざした研究は行われていなかった。それは、いずれの化合物も耐久性がなく、十数回の繰り返しで劣化を示し実用に耐えるとは考えられなかったからである。ここ数年、しかし、フォトクロミック分子の耐久性の向上は著しく十分実用に耐えるものが出現し、様相は一変している。

フォトクロミズムに伴い変化する分子物性は大別すると次の4つである。

- 1) 吸収スペクトル
- 2) 屈折率
- 3) 幾何構造
- 4) 双極子モーメント

これらの分子物性変化を生かせる方向にフォトクロミズムの応用分野がある。図1にそのいくつかを示す。最も大きな分野は光メモリへの応用である。まずこれについて述べる。

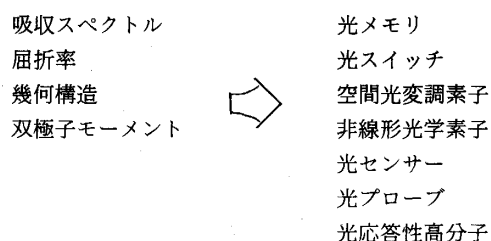


図1 フォトクロミック材料の応用分野

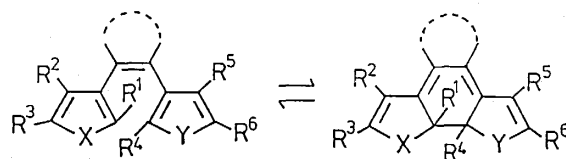
フォトクロミック分子を用いた光メモリは、分子単位の構造変化に基づくことから解像度が高く、また着色反応に現像処理を必要としないことから、DRAW (Direct Read After Write) 型光メモリ媒体に適している。光メモリは、半導体レーザーをメモリ媒体上 $1\mu\text{m}^2$ 以下に集光照射し、媒体に熱反応(ヒートモード記録)あるいは光反応(フォトンモード記録)を誘起し、その結果生じる物性変化(反射率、透過率、屈折率、磁気特性など)により、光信号の記録を行うものである。現在まで開発されている光メモリ方式はいずれも光エネルギーを熱エネルギーに変換して記録するヒートモード記録であるが、フォトクロミック分子を用いた光メモリは、光の量子効果をそのまま用いるフォトンモード記録となる。フォトンモード記録は、光のもつ様々な特性(位相、偏光特性など)を生かせる可能性

があり、高速性、高密度記録特性においてヒートモード記録に優り、次世代の光メモリ方式と目されている。

書換え型光メモリ材料に要求される性能には以下のものがある³⁾。

- i) 記録の安定性
- ii) 繰り返し耐久性
- iii) 速い応答速度
- iv) 半導体レーザー感受性
- v) 非破壊読み出し機能
- vi) 高い感度
- vii) 高分子媒体との相溶性

以上の項目を持ったフォトクロミック分子の合成をめざして研究がすすめられている。我々も下記の分子骨格を持つフォトクロミック分子、ジアリールエテン、を取り上げその目的をもつ分子に仕上げる努力を続けている⁴⁾。



2-1 熱安定性

フォトクロミック分子を光記録媒体として用いようとする場合、その最大の問題点は、記録の熱安定性の不足にあった。これまで知られているフォトクロミック分子はいずれも光生成した着色体が熱的に不安定であり、暗黒中において元の無色体へもどる。このことは、記録の不安定性を意味しておりメモリ材料として最も重要な条件が欠けていることになる。

この解決をめざして、フォトクロミック分子を高分子媒体に分散させ、高分子の分子運動性を制御する(例えばTg以上においてフォトクロミック反応を誘起し、その後Tg以下に冷却し、熱もどり反応を止める)ことが数多く試みられたが、信頼性のある結果は得られていない。現在有望と考えられている解決方法は2つある。1つは、熱安定性のあるフォトクロミック分子を新に合成する方法であり、他の1つは、分子集合体の性質を用いる方法である。我々は、前者の分子自身に熱安定性を付与する方法を試みた。

熱安定性のあるフォトクロミック分子として最初に報告されたのは、フルギド誘導体である⁵⁾。この化合物の着色体は比較的安定であり、 80°C 、10日間の保存に耐える。しかしフルギドは、i) 無色体が熱的に不

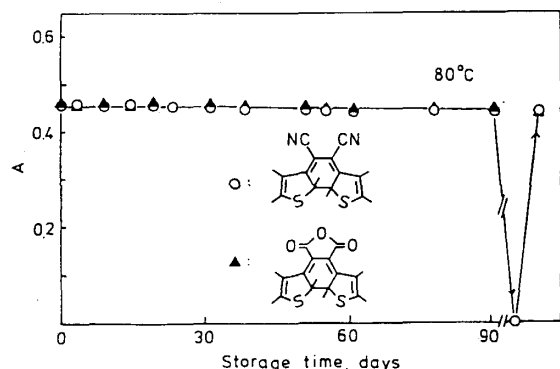


図2 ジアリアルエテンの熱安定性

安定であり、120°C以上に加熱すると着色する。ii) 合成の収率が低く、化学修飾が限定される。iii) 長波長域に吸収をもつ誘導体が得られていない、などの欠点を持つ。これらの欠点を克服した機能をもつジアリアルエテンの設計・合成をめざした⁶⁾。

ヘテロ5員環を持つジアリアルエテンの開環体、閉環体はいずれも熱的に安定であり、閉環体の吸光度は、80°C、3ヶ月の保存の後も減衰しない(図2)。開環体も熱的に安定であり、300°Cに加熱しても着色しない。ポリスチレンフィルムに分散した状態では1年後も、減衰は認められていない。このフォトクロミック分子の両異性体は十分に熱安定性をもつといえる。

ジアリアルエテン誘導体が、何故熱安定性のあるフォトクロミック反応をしめすかは、興味ある問題である。この原因が解明できれば熱安定性のあるフォトクロミック分子を設計するための指針が得られることになる。このことをめざして分子軌道計算(MNDO法)を試みた⁷⁾。

この反応は典型的なヘキサトリエン \rightleftharpoons シクロヘキサジエン反応として取り扱え、熱反応は逆旋反応が光反応は同旋反応が許容となる。

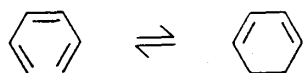


図3、4に逆旋および同旋反応の状態相関図を示す。逆旋反応においては(図3)、ベンゼン環、フラン環いずれの場合も、基底状態において対称性の上からは反応は可能である。しかし、閉環体のエネルギーが、開環体と比較して異常に高く(30~40kcal/mole) 實際上、反応は起こりえない。(表I)

一方同旋反応は、基底状態においては禁制で光励起

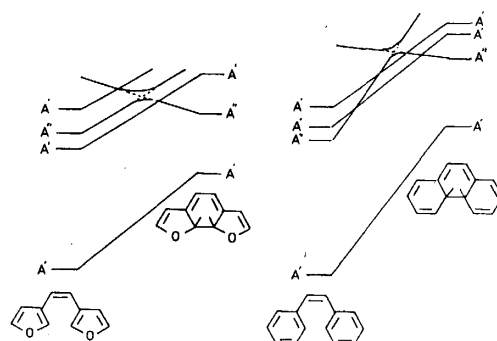


図3 逆旋反応の状態相関図

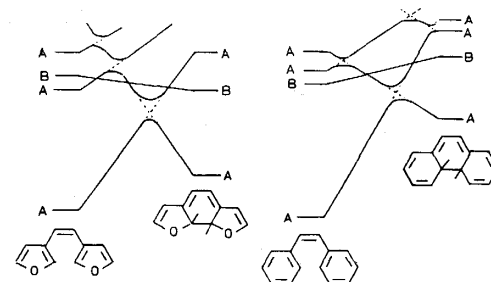


図4 同旋反応の状態相関図

表I 開環体と閉環体の基底状態エネルギー差

compd	disrotatory kcal/mol	conrotatory kcal/mol
1, 2-diphenylethene	41.8	27.3
1, 2-di(3-pyrrolyl)ethene	32.3	15.5
1, 2-di(3-furyl)ethene	27.0	9.2
1, 2-di(3-thienyl)ethene	12.1	-3.3

状態においてのみ反応は許容となる(図4)。熱安定性において問題となるのは、閉環体から開環体への開環反応である。この反応は本来禁制であるが、non-crossing ruleにより、実際は、図の実線で示す熱反応は許容となる。この図によれば、開環体と閉環体とのエネルギー差が大きい場合は、熱反応がすすみ、小さいと反応障壁が高くなり起こらなくなる。表Iに両異性のエネルギー差をまとめて示した。同旋反応においてベンゼン環の場合、エネルギー差は、27.3kcal/moleある。この場合閉環体は容易に(半減期1.5分)開環体へもどる。ベンゼン環をフラン環、チオフェン環に変えると、そのエネルギー差は、9.2, -3.3kcal/moleと小さくなる。それにともない閉環体の熱安定性は増している。この差は芳香族安定化エネルギーに依存する。

結論として、芳香族共鳴安定化エネルギーの小さい

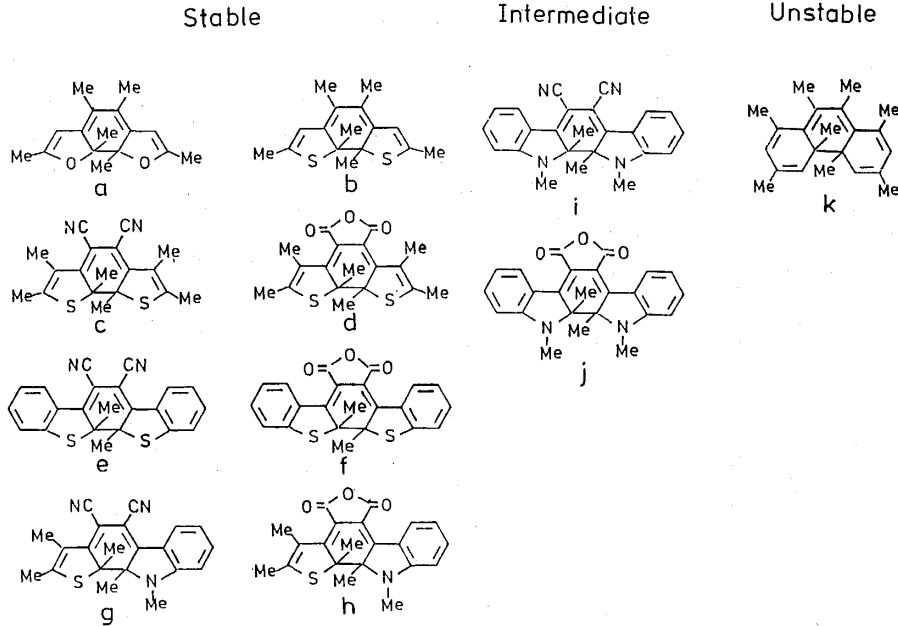


図5 ジアリールエテン誘導体

アリール基を1, 2の位置にもつジアリールエテンが、熱不可逆フォトクロミック反応性を示すということになる。これが分子設計指針となる。

この分子設計指針の有効性を確認する目的で種々のアリール基を2重結合の両端にもつ対称および非対称ジアリールエテンを合成し、それらの閉環体の熱安定性を測定した^{8),9)}。合成した分子を図5に、それらの熱安定性を図6に示す。芳香族共鳴安定化エネルギーの低いフラン環, チオフェン環をもつジアリールエテンの閉鎖環体の吸収は、80°Cにおいて12時間後も変化なく十分に熱安定性をもつことが認められた。それに対し、共鳴安定化エネルギーの大きいベンゼン環をもつジアリールエテンは熱安定性をもたず、直ちにもとの開環体にもどる。中間の共鳴安定化エネルギーをもつインドール環を含むジアリールエテンは、半減期数時間で開環体にもどることが観測された。熱安定性は、分子軌道計算から予測されたようにアリール基の共鳴安定化エネルギーに依存する。

本合成実験から得られた興味深い結果は、非対称ジアリールエテンの熱安定性である。ジインドリルエテンは熱安定性を持たなかったが、1つのインドール環を共鳴安定化エネルギーの低いチオフェン環あるいはベンゾチオフェン環で置き換えると熱安定性を持つようになることが見いだされた。2つのアリール基のうち1つに共鳴安定化エネルギーの低い官能基を導入すれば、そのジアリールエテンの閉環体は安定になり、

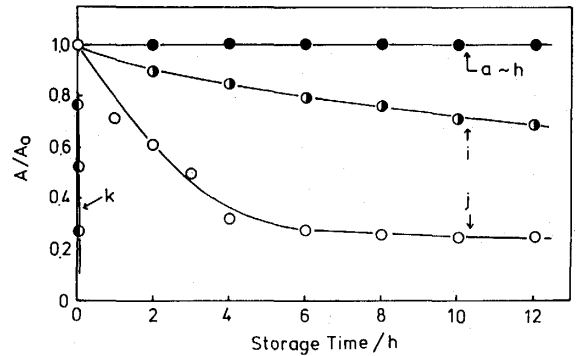


図6 図5に示したジアリールエテンの閉環体のトルエン中 80°Cにおける熱安定性

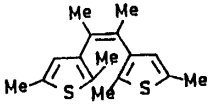
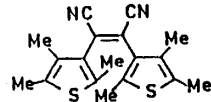
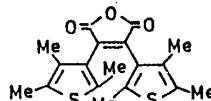
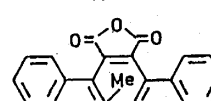
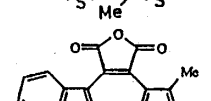
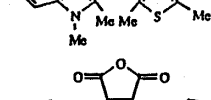
フォトクロミック反応は熱不可逆性をもつようになる。フルギドの閉環体が比較的良好な熱安定性をもつこともこの考え方で説明される。

2-2 繰り返し耐久性

フォトクロミック反応は化学結合の組替えを伴う化学反応であることから、必ず副反応が共存し、このことが最大の欠点とされてきた。数10回の繰り返しで劣化したのでは、デバイスとして使用できない。1985年我々は下記のスピロインドリノナフトオキサジンが繰り返し耐久性をもつことを見だし報告した¹⁰⁾。



表II 繰り返し耐久性

	繰り返し可能回数	
	空気存在下	脱気系
	3	—
	10	480
	70	120
	3.7×10^3	1.0×10^4
	—	8.7×10^3
	—	$>1.1 \times 10^4$

この分子は空気存在下イソプロパノール中 5×10^3 回以上の繰り返しが可能である。しかし、開環体は暗黒中において直ちにスピロ型にもどるためメモリ材料としては用いることはできない。

フルギド類はある程度の熱安定性を持つが、繰り返し耐久性は十分ではない。 10^2 回程度の繰り返し耐久性しかなく、メモリ材料として十分とは言えない。

2-1において、十分の熱安定を持つことを示した種々のジアリールエテン誘導体の繰り返し耐久性を表IIに示す。それぞれの誘導体をベンゼンに溶解し ($A(\lambda_{\max})=0.6$)、最も変換率の高い波長の光で閉環反応を誘起し光定常状態にしたのち、長波長光の光で完全に開環体に戻すと言うサイクルを繰り返し行った。耐久性は、開環体の吸光度が1回目の吸光度の80%になるサイクル回数で示した。

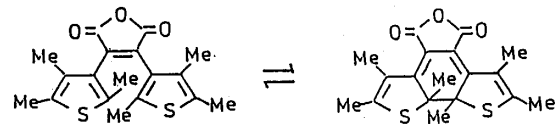
フラン環、チオフェン環をもつジアリールエテンは、ジシアノ体、酸無水物体いずれも高い耐久性はなく、500回以下で劣化した。それに対し、ベンゾチオフェン環をもつジアリールエテンは、高い繰り返し耐久性を示し、2, 3-ジベンゾチオフェン酸無水物は

酸素存在下で 3.7×10^3 、脱気下では 10^4 回の繰り返しが可能であった。この結果は、チオフェン環と酸素との反応、おそらく酸素の付加によるエンドパーオキサイド生成が劣化の原因であることを示唆している。エンドパーオキサイドの生成しにくい構造をもつアリアル基を用いることにより繰り返し耐久性の向上が期待される。

インドール基を片側にもつ非対称ジアリールエテンも高い耐久性を示した。特にインドール基とベンゾチオフェン基とをもつジアリールエテンは、 10^4 回の繰り返し後もほとんど劣化を示さなかった。非対称構造は繰り返し耐久性の向上にも有利であることが示された。

2-3 応答速度

フォトクロミック反応が励起一重項状態を経てすすむ場合、その応答速度は速い。 10 ps の YAG レーザの3倍波 (353 nm , パルス巾 10 psec) の光パルスを用いて2, 3-ジチエニルマレイン酸無水物のヘキサン中での閉環反応応答速度を測定した所、 20 psec 以内に吸収は立ち上がり、 40 psec 後は一定となることが認められた。



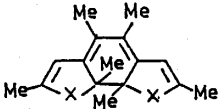
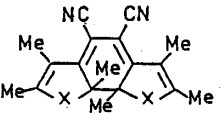
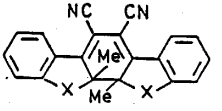
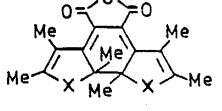
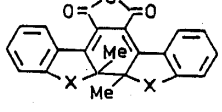
応答速度は非常に速いといえる。開環反応の応答速度も、 20 ps 以内と求められた。ジアリールエテンの開環・閉環反応はジシアノ体、酸無水物体いずれも一重項励起状態においてすすみ、速い応答速度を与えと言え。高分子フィルム中においても同等の (40 ps 以内) 速い応答が観測された。

アゾベンゼン、スピロベンゾピラン等も $1 \sim 10 \text{ ns}$ の応答速度をもつことが示されている。しかし、インジゴ類のようにフォトクロミック反応が三重項状態を経てすすむ系では応答速度は遅くなり、 $1 \mu \text{ s}$ 以上かかることになる。励起一重項状態で反応する系を選択することにより 1 ns 以内の応答速度を得ることが可能である。

2-4 吸収波長

これまでに合成されてきたフォトクロミック分子はどれも反応に紫外光を必要とし、また着色体の吸収は 700 nm 以下にしかなく $780 \sim 830 \text{ nm}$ 域の光を出す半導体レーザに対して感受性を持たない。半導体レーザ光の短波長化がすすんでいるとは言え、長波長域に感

表III ジアリールエテンの極収極大位置

構造式	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	
	X=O	391
	X=S	431
	X=S	512
	X=Se	525
	X=S	505
	X=NCH ₃	570
	X=S	550
	X=Se	560
	X=S	544
	X=NCH ₃	620

度をもつフォトクロミック分子の合成は光記録媒体への応用を考える上では必須である。

種々のアリール基をもつジアリールエテン酸無水物を合成しその閉環体の吸収スペクトル測定した(表III)。アリール基をチオフェン環, セレノフェン環, ベンゾチオフェン環に変えても吸収極大に大きなシフトは認められなかった。しかし, インドール環を導入すると長波長化することが見いだされた。2, 3-ジインドリルマレイン酸無水物の吸収極大は, 620nmにシフトし, 吸収端は800nmまで達した。この分子は, しかし, 熱安定性がなく約3時間でもとの開環体に戻り, また光定常状態での転換率の低い欠点をもつことから記録材料には適さない。

吸収波長を長波長にもち, なおかつ熱安定性のあるフォトクロミック分子をめざし, 非対称ジアリールエテンを合成した。2-1において述べたようにインドール環とチオフェン環をもつジアリールエテンは高い熱安定性をもつ。インドール環とチオフェン環にそれぞれ電子供与性, 電子吸引性置換基を導入し, 吸収波長の長波長化をめざした。5-メトキシインドール基と5-シアノチオフェン基をもつマレイン酸無水物の閉環体の吸収極大は, 680nmにまでのび, 吸収端は850nmに達した。この分子の閉環体への転換率は70%以上ある。これまで見いだされた熱不可逆フォトクロミック分子の中で最も長波長域に吸収を持ち, 半導体

レーザを用いた光記録材料へ応用可能な材料と言える。

以上, 光メモリ用フォトクロミック分子の現在の性質を述べた。i) ~vii) の要求性能のうち, まだ見通しが得られていないのは, v) の非破壊読みだし機能である。次の課題は, この解決方法を見いだすことである。これが解決されれば, 実用化への道は大きく拓かれると思われる。

光機能材料へのもう1つの応用として光応答性高分子についても研究をすすめている。最近の成果のいくつかを次に紹介する。

3. 光応答性高分子¹¹⁾

これまで報告されている光応答性高分子は, いずれも吸収した光子数に比例して物性を変える性質を持ち, 大きな物性変化を誘起するには, 多くの光子を必要とする。より効率のよい光応答系をつくりあげるには, 何らかの工夫が必要になる。その1つは, 相転移系を利用することである。さまざまな相転移現象があるが, これらの相転移前後付近においては, 系にわずかの外部擾動が加わることにより, 系全体の状態は大きく変化し, より安定な状態へ移行する傾向がある。例として, 図7に示すような2つの状態間の相転移を考える。相転移は, 多くの熱力学的因子により支配されているが, ここでは, 温度をパラメータとしてとる。異性化する分子Aを含む高分子系が温度の上昇により, 状態Xから状態YへTaにおいて相転移するとする。照射により分子AをBに異性化させると, 当然相転移温度は変化する。この際わずかの分子の異性化により相転移温度は大きく変化する。相転移温度はTbへ移動したとする。このことはTa < T < Tbの温度範囲において, 高分子中の光感応基が光異性化すると, 状態Y

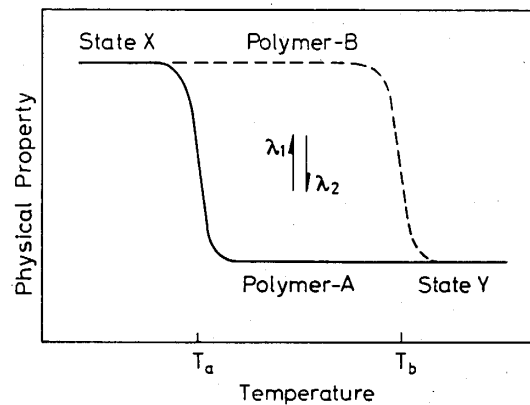


図7 高分子系の光誘起相転移

から状態Xへの転移が等温的にしかもわずかの光子により誘起されることを示している。

3-1 ゲル-ゾル転移

流動性を光照射により著しく変化させることを目的として、高分子のゲル-ゾル転移系を検討した。さまざまな高分子ゲル化現象が知られているが、その1つに可逆ゲル系がある。物理的相互作用により、橋かけ点が生成し、それら橋かけ点の熱可逆生成消滅により、ゲル-ゾル転移の起こる系である。

アゾベンゼン基を10mol%程度含むポリスチレンを、CS₂に溶解し、-78°Cに冷却するとゲルが形成される。ゲル上に鉄球をおき、ゆっくりと系の温度を上昇させると、-56°Cにおいて鉄球は落下をはじめ。この温度は“ゲル-ゾル転移温度”と定義される。紫外光照射により、アゾベンゼン基をシス体へ異性化させると、ゲル-ゾル転移温度は、9°C上昇する。1本の試験管の下半部だけに紫外光を照射し、シス体へと異性化させておき、同様の実験を行うと、-50°Cにおいて、鉄球は上半部ではすみやかに落下するが、下半部にくると停止する。このことは-56~-47°Cの温度範囲において、わずかの光量により急激にゲル-ゾル転移-流動性の変化-が誘起されることを示している。

3-2 高分子ブレンドの相溶性

多くの高分子は相互に相溶しないのが普通であるが、いくつかの組合せでは、相溶する系が知られている。この相溶性が光照射により変化する系が作りあげられれば、光記録への応用が期待される。ポリスチレンとポリスチレンの側鎖に、OH基を1.8mol%導入すると、両高分子は相溶するようになると報告されている。

2-ヒドロキシフェニルジフェニルメタノールを側鎖に含むポリスチレンと、ポリ(n-ブチルアクリレート)とは、OH基の含量が、3mol%を超えると相溶するようになる。非相溶、相溶の違いは、わずかのOH基含量で支配されている。2-ヒドロキシフェニルジフェニルメタノールは光照射によりOH基を失い、C=O基へ変換する。このことは、OH基の存在により相溶していた両高分子が光照射により仲立ちを失い不溶化することを意味している。OH基を2.8mol%含む系ではわずかの光量により、著しい不溶化現象が認められている。

この他、高分子溶液の相分離も同様の機構により光制御が可能である。またこのような考え方は、液晶系、2分子膜系へも応用展開が可能と考えられる。

文 献

- 1) E. Ter Meer, Ann. Chem. 181, 1(1876)
- 2) W. Marckwald, Z. Physik. Chem., 30, 140(1899)
- 3) A. E. J. Wilson, Phys. Technol., 15, 232(1985)
- 4) M. Irie, Jpn. J. Appl. Phys., 28-3, 215(1989)
- 5) H. G. Heller, IEEE Proc., 24, 4609(1984)
- 6) M. Irie, M. Mohri, J. Org. Chem., 53, 803(1988)
- 7) S. Nakamura, M. Irie, J. Org. Chem., 53, 6136(1988)
- 8) K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1311(1990)
- 9) Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, J. Org. Chem., 55, 2592(1990)
- 10) 入江正浩, “光記録技術と材料”, CMC, 東京, 1985, p189
- 11) M. Irie, Adv. Polym. Sci., 94, 28(1990)