

フォトクロミックジアリールエテン：光メモリへの 応用

内田, 欣吾
九州大学機能物質科学研究所

入江, 正浩
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6664>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告．8 (2), pp.259-264, 1995-03-01. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン：
権利関係：

フォトクロミックジアリールエテン —— 光メモリへの応用 ——

内田 欣吾・入江 正浩

Photochromic Diarylethenes for Optical Data Storage

Kingo UCHIDA and Masahiro IRIE

Recent progress of photochromic compounds for optical data storage media is described.

1. はじめに

光と有機物質との相互作用には、物質の構造変化を伴わない物理過程と構造変化を伴う化学過程とがある。物理過程を利用した有機光機能材料の1つは、非線形光学材料である。非線形光学効果は、分子構造のみならずそれらの分子配列が重要で、いかに配列を達成し、また維持するかが材料設計の重要な課題となっている。

光化学過程を利用した光機能材料には、不可逆過程を用いたフォトレジスト、可逆過程を利用したフォトクロミック材料などがある。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、それらの機能が個々の分子の物性をほぼ直接的に反映しているため、分子設計・材料設計は比較的容易である。しかし、化学過程には必ず副反応が存在しており耐久性に問題があった。これが、化学過程の欠点であり、特に可逆過程の場合は、この克服が重要な課題となっている。

ここでは、フォトクロミック分子を用いた光メモリ材料の開発について述べる。

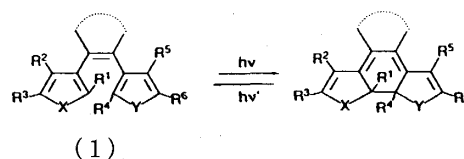
2. フォトクロミック材料

フォトクロミック分子を高分子へ分散して光メモリ材料として用いることは、すでに1950年代に提案されていたが、光電子技術者が実際に取りあげて研究の対

象とする性能には遠く及ばないものであった。光メモリ材料へ応用する際の最低限の要求性能には、以下の様なものがある¹⁾。

- ①両異性体の熱安定性
- ②繰り返し耐久性
- ③速い応答速度
- ④半導体レーザー感受性
- ⑤非破壊読み出し機能
- ⑥高い感度
- ⑦高分子媒体との相溶性

これらをすべて同時に満足する性能のフォトクロミック分子が開発されてはじめて光メモリ材料への応用が現実化する。以上の項目の特性を有する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。我々は、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(1)、を取りあげその目的にかなう分子に仕上げる努力を続けてきた²⁾。



2-1 熱安定性

フォトクロミック分子を光記録材料として用いようとした場合、その一番の問題点は記録の熱安定性が無いことであった。今まで知られていたフォトクロミック化合物は、光により生じた着色体が不安定で熱的に

受理日 1994年12月5日

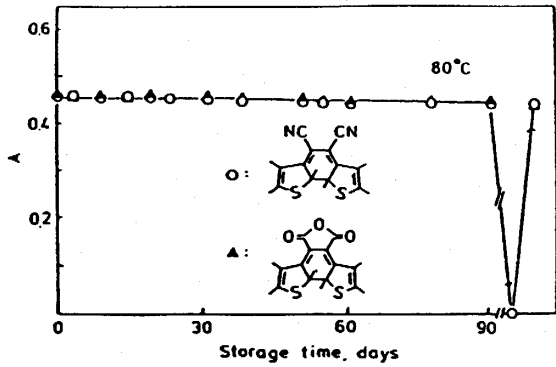


図1 ジアリールエテンの熱安定性

もとの無色体に戻る。

ヘテロ五員環を持つジアリールエテンの開環体、閉環体は、いずれも熱的に安定であり、閉環体の吸光度は、暗所下80°Cで3カ月保存の後も減衰しない(図1)。開環体は、300°Cに加熱しても着色しない³⁾。

このようなジアリールエテンの熱安定性は分子軌道法(MNDO法)により説明される⁴⁾。

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で、熱反応は逆旋反応、光反応は同旋反応が許容である。

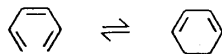


図2, 3に逆旋および同旋反応の状態相関図を示す。逆旋反応においては、ベンゼン環、フラン環いずれの場合も、基底状態において対称性の上からは反応は可能である(図2)。しかし、閉環体のエネルギーが開環体と比較して異常に高く(30~40 kcal/mol)、実際には反応は起こりえない(表I)。

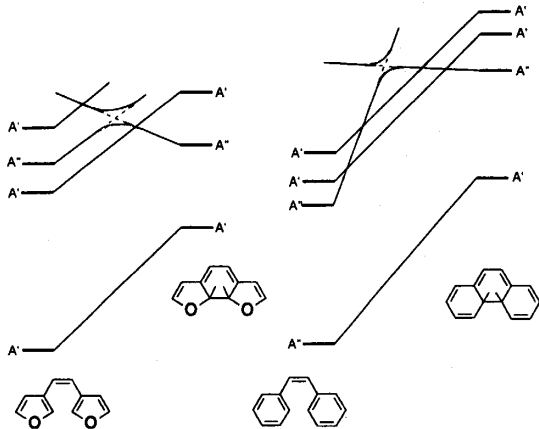


図2 逆旋反応の状態相関図

表I 開環帯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

一方、同旋反応は、基底状態においては禁制で光励起状態においてのみ反応は許容となる(図3)。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、熱反応が進み、小さいと反応障壁が高くなり起こらなくなる。表1に半経験的MOPAC AM 1法により求めた両異性体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、27.3 kcal/molある。この場合、閉環体は容易に開環体にもどる(半減期1.5分)。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, -3.3 kcal/mol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。

同様の考え方をジナフチルエテンへ応用すると次のようになる⁵⁾。ジナフチルエテン(2)には3種類の閉環体(3a)(3b)(3c)の生成が考えられる。閉環体(3a)には2つの縮環したベンゼン環があり芳香族安定化エネルギーの効果が大きい。(3c)の共役系は、芳香族安定化エネルギーの寄与は全くない。(3b)は縮環ベンゼン環は1つしかなく、エネルギーレベルは(3a)

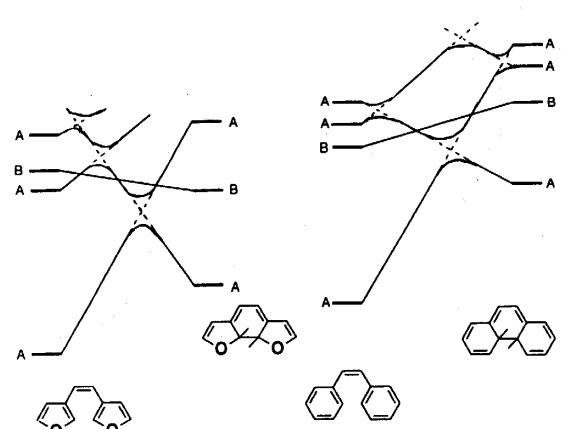


図3 同旋反応の状態相関図

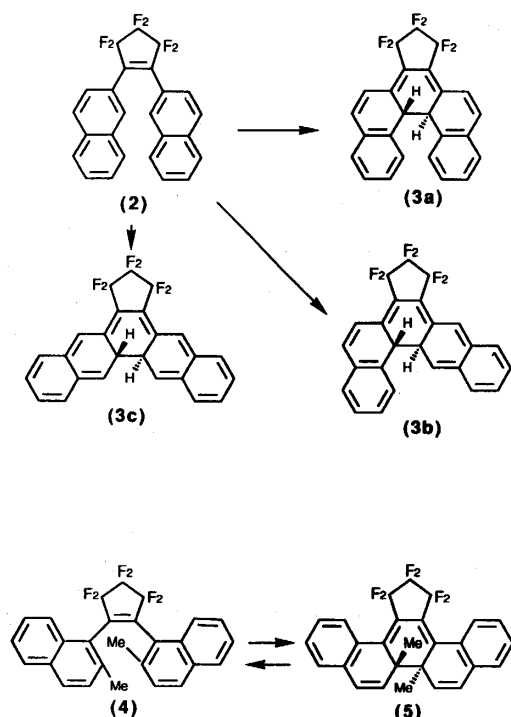


図4 ジナフチルエテンのフォトクロミック反応

と(3c)の中間と考えられる。AM1法により求めたこれらの開環体との生成エネルギー差は、それぞれ13.4, 25.7, 37.7, kcal/molであった。(3a)は、室温では安定に存在したが、(3b)は、 -150°C の低温下でも半減期15分で消失し、(3c)はこの温度でも観測されなかった。ナフタレン環がその α 位でペルフルオロシクロペンテン環に結合したジナフチルエテン(4)からは、1つの閉環体(5)しか生成しない。この閉環体には2つの縮環したベンゼン環があり、芳香族安定化が大きい。そのため開環体とのエネルギー差は小さくなると考えられる。実際その値をAM1法で見積もると30.3kcal/molとなった。熱安定性を測定すると、閉環体(5)は、 70°C で500時間経過後も最初の90%以上が残存していた。

結論として、開環体と閉環体のエネルギー差の少ない系が両異性体の熱安定性に優れると言える。

2-2 繰り返し耐久性

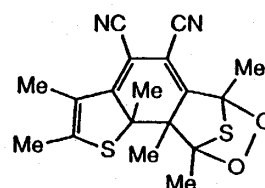
フォトクロミック反応は、化学結合の組み替えを伴う化学反応であることから、必ず副反応が共存し、これが最大の欠点とされてきた⁹⁾。十分な熱安定性を示した種々のジアリールエテンの繰り返し耐久性を表IIに示す。それぞれの誘導体をベンゼンに溶解し(A (λ_{max})=0.6), 最も変換率の高い波長の光で閉環反

表II 繰り返し耐久性

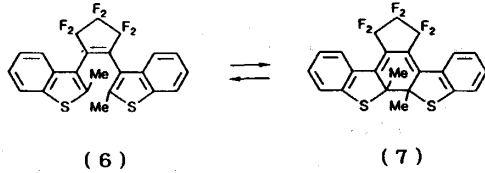
	繰り返し可能回数	
	空気存在下	脱気系
	3	—
	10	480
	70	480
	3.7×10^3	1.0×10^4
	—	8.7×10^3
	—	$>1.1 \times 10^4$

応を誘起し光定常状態にしたのち、長波長光で完全に開環体に戻すとい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。

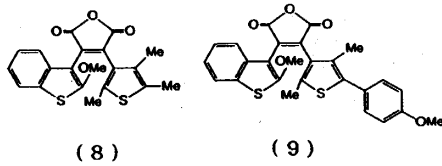
フラン環、チオフェン環をもつジアリールエテンは、高い耐久性はなく、500回以下で劣化した。ベンゾチオフェン環をもつジアリールエテンは、高い繰り返し耐久性を示した⁷⁾。2,3-ジベンゾチエニルマレイン酸無水物は、酸素存在下で 3.7×10^3 、脱気下では 10^4 回の繰り返しが可能であった。この結果は、チオフェン環への酸素の付加反応により、エンドパーオキシドが生成したことが劣化の原因と考えられる。分解物の質量スペクトル測定の結果、分子量+32の分子イオンが検出され、エンドパーオキシドの生成が示唆された⁸⁾。



ベンゾチオフェン環のようなエンドパーオキシドの生成にくい縮環構造をもつアリール基をもちいることで繰り返し耐久性は向上した。下記のジアリールエテン(6)は空気存在下シクロヘキサン中において14,000回着色/消色を繰り返しても90%以上の性能が維持できた⁹⁾。



耐久性をさらに向上させる試みが続けられ、下記の化合物をPVAを保護膜としたポリスチレンに分散させた時には30,000回以上の繰り返しが可能になった¹⁰⁾。



2-3 吸収波長

記録材料として実際に使用されるためには、ジアリールエテンは半導体レーザーの発光波長域に吸収を持たなければならない。まず最初に基本骨格としてビスベンゾチエニルエテンを選び、ベンゾ縮環部分にシアノ基等の置換基を導入し、閉環体の吸収波長に及ぼす置換基効果について検討した¹¹⁾。結果を表IIIにまとめた。シアノ基をベンゾチオフェン環の6位に導入した時とハロゲンを5位に導入した時は、閉環体の吸収波長を約20 nm長波長化できることがわかった。また、4位へ置換基を導入すると閉環体の吸収帯が大きく短波長化するの、閉環時に4位置換基とエテン部のシアノ基の立体障害により閉環構造が歪むためと考えられる。

芳香環としてインドール環を導入すると吸収波長をさらに長波長化することが可能になるが、アリール基の双方をインドール環にした化合物は閉環反応を起しにくくなる上、生じた閉環体は熱安定性に劣る。そこで片方のアリール基をチオフェン環とし、もう一方の芳香環をインドール環とする構造を基本骨格に選び、この骨格に対する置換基効果を検討した(表IV)。その

表III ジアリールエテンの吸収極大波長(1)

X	Y	Z	W	$\lambda_{max}/nm(\epsilon)$
CN	H	H	H	486(4800)
H	CN	H	H	506(4500)
H	H	CN	H	530(4800)
H	H	H	CN	505(7700)
F	H	H	H	482(4800)
H	F	H	H	527(7700)
H	H	F	H	499(7800)
H	Cl	H	H	519(6700)
H	Br	H	H	523(5100)
H	H	H	H	507(8200)

表IV ジアリールエテンの吸収極大波長(2)

構造式	λ_{max} (ヘキサン中)
	576
	611
	626
	680
	663

結果、インドール環にメトキシ基、チオフェン環にシアノ基を導入したマレイン酸無水物の吸収極大は、680 nmにまでのび、吸収端は850 nmに達した。この分子の閉環体への転換率は、70%以上である。これは、半

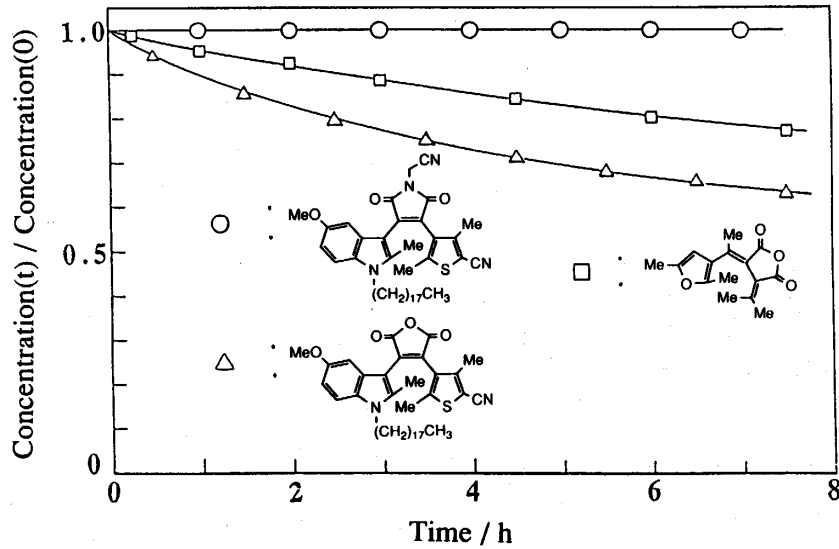


図5 ジアリアルエテンの耐加溶媒分解性

導体レーザーを用いる光記録材料へ応用可能な材料である。

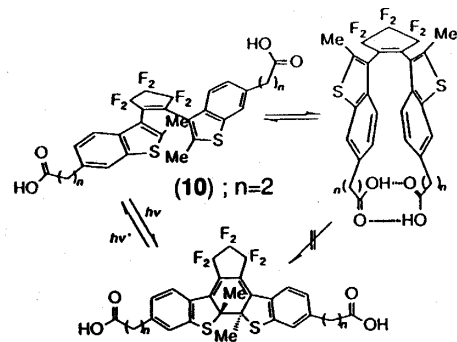
2-4 化学的安定性

ジアリアルエテンの酸無水物部分は、加水分解されやすい。そのため、この部分を化学的に、より安定なアミド構造にした化合物を合成した(表IVの一番下の化合物)。この化合物の耐加溶媒分解性を対応する酸無水物とフルギドと比較した(図5)。イミド構造にすることで化学的に安定化することができた。

2-5 非破壊読み出し機能

以上述べたように光メモリ材料への応用可能なフォトクロミック分子の開発が進んでいるが、残された課題は、非破壊読み出し機能をいかに達成するかである。フォトクロミック反応は一般にしきい値をもたないため、たとえ非常に弱い光でも長時間照射すると反応が進む。このことは、何回も読み出すとその読み出し光により記録が消滅することを意味している。読み出し光により記録が消滅せず、しかも必要な時には容易に消去できる仕組みをフォトクロミック分子は備える必要がある。

しきい値をもつフォトクロミック分子として次のジアリアルエテン(10)を提案した^{12,13)}。



ジアリアルエテンには、2つのコンフォメーション(平行および反平行)が存在する。光閉環反応は反平行状態からのみ進行する。このことは、分子内水素結合によりコンフォメーションを平行状態に固定すれば光反応は起こらず、水素結合が切断された時のみ光反応がおこることを意味している。実際、水素結合破壊分子の存在下あるいは水素結合が切断するに十分の高温(60°C以上)においてのみフォトクロミック反応することが認められた。即ち、シクロヘキサン中では、UV光照射してもフォトクロミック反応が起きなかったのが、少量のエタノールの添加によりフォトクロミック反応を起こすようになるのが認められ(図6)、デカリン溶媒中温度の上昇に伴って、光反応の効率が上がるのが確認された(図7)。

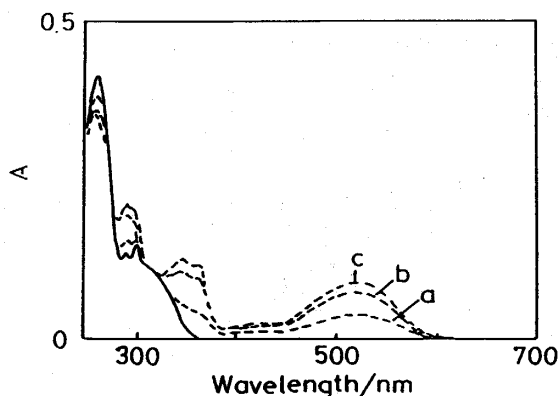


図6 シクロヘキサン-エタノール混合溶媒中での (10) の313 nm 光照射下でのスペクトル変化
(a)シクロヘキサン/エタノール=99.5/0.5 (体積比) ;
(b)シクロヘキサン/エタノール=98/2 ;
(c)シクロヘキサン/エタノール=95/5

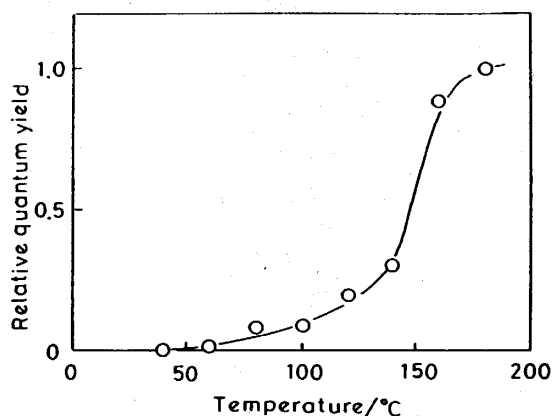
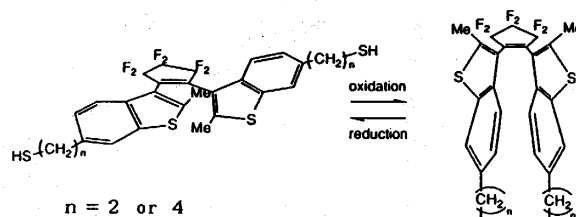


図7 デカリン中313 nm 光照射下での (10) の相対量子収率の温度依存性

この平行型コンフォメーション固定によるフォトクロミズム制御は、分子内水素結合の代わりに共有結合であるジスルフィド結合の生成と解裂を用いても可能であった¹³⁾。末端にメルカプト基を置換した2本の脂肪鎖を有するジアリールエテンをヨウ素で酸化すると分子内ジスルフィド結合が生成し、平行型に固定されたジアリールエテンとなる。これはUV光を照射しても閉環体を生成しないが、還元剤であるトリブチルホスフィンと水の作用で分子内ジスルフィド結合が解裂すると、NMRにおいて反平行型メチル基のシグナルが観測されるようになった。そして、これにUV光照射すると着色するようになったのが確認された。



参考文献

- 1) A.E.J. Wilson, *Phys. Technol.*, **15**, 232(1985).
- 2) M. Irie, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **28-3**, 215(1989).
- 3) M. Irie and M. Mohri, *J.Org.Chem.*, **53**, 803(1988).
- 4) S. Nakamura and M. Irie, *J.Org.Chem.*, **53**, 6136(1988).
- 5) K. Uchida, S. Nakamura, and M. Irie, *Research on Chemical Intermediates*, in press.
- 6) 入江正浩, "光記録技術と材料", CMC, 東京, 1985, p189.
- 7) K. Uchida, Y. Nakayama, and M. Irie, *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, **63**, 1311(1990).
- 8) 谷口均志, 神宝 昭, 岡崎庸樹, 松井文雄, 入江正浩, *日本化学会誌*, **1992**, 1138.
- 9) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, and M. Irie, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **1992**, 206.
- 10) 原田俊雄 他, *高分子学会予稿集*, **43**, 797(1994).
- 11) K. Uchida, S. Nakamura, and M. Irie, *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, **65**, 430(1992).
- 12) M. Irie, O. Miyatake, and K. Uchida, *J.Am. Chem.Soc.*, **114**, 8715(1992).
- 13) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, and T. Eriguchi, *J.Am.Chem.Soc.*, **116**, 9894(1994).