

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出  
平成22年度採択研究代表者

H25 年度  
実績報告

阿部二郎

青山学院大学理工学部化学・生命化学科  
教授

高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成

## §1. 研究実施体制

(1) 「阿部」グループ

① 研究代表者: 阿部 二郎 (青山学院大学理工学部、教授)

② 研究項目

- ・実用的高速調光材料
- ・実時間ホログラム材料
- ・高速フォトニクス材料
- ・ナノ構造機能材料

## § 2. 研究実施の概要

近年、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。本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。本研究では、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時間ホログラム材料、高速調光材料、高速フォトメカニカル変換材料などのような、革新的フォトクロミック材料を開発することを目的とする。

平成 25 年度は、主に以下の3課題について研究を推し進めた。

### ① 高速フォトクロミズムを利用した実時間ホログラム材料の高性能化と三次元物体の実時間ホログラム

本研究では、光応答部位として、人の目の時間分解能と同等の光応答速度を有する[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体を用い、光照射のみで物体情報を実時間で投影できる実時間ホログラム材料の開発を推し進めている。実際に三次元物体のホログラムに展開するにはいくつかの課題を解決する必要があるが、実時間ホログラムには単に発色体の戻り時間が速いだけでなく、ホログラムの形成時間との相関が重要であることが明らかになった。

### ② 架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック反応の高感度化

ポルフィリンは $\pi$ 共役系を有する大環状有機化合物であり、Soret 帯と呼ばれる 400-500 nm 付近の鋭い吸収体と、Q 帯と呼ばれる 500-700 nm 付近の吸収帯を持つ。ポルフィリンのピロール部位やメソ置換基に多彩な修飾が可能であることや、優れたドナー性を有することから人工光合成の構成分子に用いられている。本研究では亜鉛ポルフィリンを導入した[2.2]パラシクロファン誘導体が、600 nm 程度の可視光でフォトクロミック反応を誘起できることを見いだした。

### ③ 逆フォトクロミズムを示すビアリアル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック反応制御

安定な発色状態に可視光を照射することで、可逆的に準安定な無色状態を生成する逆フォトクロミズムを示す化合物は極めて稀である。逆フォトクロミズムを積極的に利用することで、無色状態に紫外光照射することで発色する通常のフォトクロミズムでは不可能な新たな機能開拓が期待される。本研究で、1,1'-ビナフチル架橋型ビスイミダゾールラジカルを暗中静置することで得られる赤オレンジ色の化合物は、可視光照射により無色になり、可視光照射をやめると徐々に元の赤オレンジ色に戻る逆フォトクロミズムを示すことを見いだした。平成25年度は、フェニルナフチル基やビフェニル基を架橋基とする架橋型イミダゾール二量体では、さらに複雑な逆フォトクロミズムを示すことを見いだした。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報

1. Norihito Ishii and Jiro Abe, “Fast Photochromism in Polymer Matrix with Plasticizer and Real-Time Dynamic Holographic Properties”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, pp. 163301, 2013 (DOI: 10.1063/1.4803025)
2. Stephanie Delbaere, Maylis Orio, Jerome Berthet, Michel Sliwa, Sayaka Hatano and Jiro Abe, “Insights into the Recombination of Radical Pair in Hexaarylbiimidazoles”, *Chem. Commun.*, vol. 49, No. 52, pp. 5841-5843, 2013 (DOI: 10.1039/C3CC43037E)
3. Katsuya Mutoh, Kentaro Shima, Tetsuo Yamaguchi, Masayuki Kobayashi and Jiro Abe, “Photochromism of a Naphthalene-Bridged Imidazole Dimer Constrained to the “Anti” Conformation”, *Org. Lett.*, vol. 15, No. 12, pp. 2938-2941, 2013 (DOI: 10.1021/ol401012u)
4. Bruno Debus, Michel Sliwa, Hiroshi Miyasaka, Jiro Abe and Cyril Ruckebusch, “Multivariate Curve Resolution? Alternating Least Squares to Cope with Deviations from Data Bilinearity in Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy”, *Chemometr. Intell. Lab.*, vol. 128, pp. 101-110, 2013 (DOI: 10.1016/j.chemolab.2013.08.001)
5. Tetsuo Yamaguchi, Sayaka Hatano and Jiro Abe, “Multistate Photochromism of 1-Phenylnaphthalene-Bridged Imidazole Dimer That Has Three Colorless Isomers and Two Colored Isomers”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, No. 1, pp. 134-143, 2014 (DOI: 10.1021/jp411190d)
6. Hiroaki Yamashita and Jiro Abe, “Remarkable Solvatochromic Color Change via Proton Tautomerism of a Phenol-Linked Imidazole Derivative”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, No. 8, pp. 1430-1438, 2014 (DOI: 10.1021/jp5007928)
7. Kentaro Shima, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi and Jiro Abe, “Enhancing the Versatility and Functionality of Fast Photochromic Bridged Imidazole Dimers by Flipping Imidazole Rings”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, No. 10, pp. 3796-3799, 2014 (DOI: 10.1021/ja501028v)
8. Emi Nakano, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi and Jiro Abe, “Electrochemistry of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers: Rational Understanding of the Electronic Structures”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, No. 12, pp. 2288-2297, 2014. (DOI: 10.1021/jp412672a)

(3-2) 知財出願

① 平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	2	件
----	----	---	---

② CREST 研究期間累積件数

合計	国内	6	件
----	----	---	---