

阿部 二郎

青山学院大学理工学部化学・生命科学科・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. 研究実施の概要

光によって物質の色が可逆的に変化する現象はフォトクロミズムとして知られている。一般的なフォトクロミック分子は消色状態に紫外光照射することで発色し、可視光照射による光化学反応、あるいは熱反応により消色状態に戻る。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。一方、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。このような高い光反応量子収率、高い発色濃度、および高速熱消色特性を併せ持つフォトクロミック分子は類を見ないことから、産業用途としては調光材料に留まらず、幅広い分野での応用展開が期待されている。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用的高速調光材料、実時間ホログラム材料、高速フォトメカニカル変換材料、高速フォトニクス材料などのような、革新的フォトクロミック材料を開発し、日本発の新しい光産業を創出することを目的とする。平成 22 年度は高速フォトクロミック分子が持つ潜在的可能性を検証する試みとして以下の研究を行った。

- (1) 可視光領域での選択反射の実時間光制御を目指したキラルネマチック液晶の実時間螺旋ピッチ長光制御に成功した。
- (2) 両親媒性高速フォトクロミック分子を合成し、さらに、その分子が水中でミセルを形成し高速フォトクロミズムを示すことを確認した。
- (3) レーザーアブレーション法によるナノ結晶を作製し、バルク結晶と比較して発色体の半減期が一桁以上高速化することを明らかにした。

§ 2. 研究実施体制

- (1) 阿部グループ

①. 研究分担グループ長: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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

平成 22 年度は、(1)キラルネマチック液晶の実時間螺旋ピッチ光制御、(2)両親媒性高速フォトクロミック分子の開発、(3)レーザーアブレーション法によるナノ結晶の作製に取り組み、高速フォトクロミック分子の機能・用途に関して、眼鏡などに利用される調光材料以外にも幅広い可能性を持つことを示すことができた。以下にはキラルネマチック液晶の実時間螺旋ピッチ光制御について述べる。

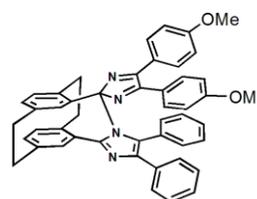
ネマチック液晶に少量のキラリティを有する光学活性物質を添加すると、液晶分子の配向方向が連続的に回転した螺旋構造を有するキラルネマチック相を形成する。キラルネマチック相は螺旋周期(ピッチ長)と同等の波長の光を選択的に反射する性質を持つため、ピッチ長が可視光領域の波長程度であれば液晶は色づいて見える。この選択反射を利用したキラルネマチック相の表示素子は、従来の液晶表示素子に必要なバックライト、偏光板、カラーフィルターなどを省くことができ、重要な液晶技術の一つである。

キラルネマチック相のピッチ長は、添加する光学活性物質の濃度、光学純度、分子構造や温度に敏感に反応して変化するため、様々な外部刺激による制御が研究されてきた。そのひとつに、フォトクロミック分子を用いた光制御がある。キラリティを有するフォトクロミック分子をドープさせた液晶に特定の光を照射すると、フォトクロミック分子の分子構造変化によってキラルネマチック相が変化するため、液晶相の光制御が可能となる。キラルネマチック相の光制御は、円偏光照射によってフォトクロミック分子の対掌体の存在比率を変化させ、キラルネマチック相-ネマチック相のスイッチを行うものと、フォトクロミック分子の分子構造変化によって液晶分子に対するねじり力を変化させ、ピッチ長を制御するものの2種に大別される。しかし、従来のフォトクロミック分子では光応答性が遅いため、どちらの光制御も電子ペーパーやカラーインフォメーションを目的としており、動画再生に必要とされる実時間応答性を目指した研究は報告されていない。

本研究では、キラリティを有し、かつ迅速な光応答性を示すフォトクロミック分子を合成し、それをネマチック液晶にドープすることで、実時間応答性のマルチカラー表示素子の実現を目指した。DPIR (ジフェニルイミダゾリルラジカル) 2分子を[2.2]パラシクロファン骨格で架橋した *pseudogem-bisDPI[2.2]PC* は、紫外光照射により DPIR が生成して発色し、DPIR のラジカル再結合反応により熱消色する高速フォトクロミック分子である。また、*pseudogem-bisDPI[2.2]PC*

は紫外光照射中、発色反応と消色反応との平衡が存在するため、消色体から発色体への変換率を紫外光の強度によって制御することが可能である。*pseudogem*-bisDPI[2.2]PC にキラリティを発現させた誘導体を液晶にドーピングすることで、紫外光照射時のみ迅速にピッチ長変化、つまり選択反射による色変化が観測され、またその色を光強度によって自由に制御できる表示素子が可能となる。

本研究では、*pseudogem*-bisDPI[2.2]PC の片方の DPI にのみメトキシ基を導入し、[2.2]パラシクロファン骨格由来のキラリティを発現させた *pseudogem*-DPI-DMDPI[2.2]PC を合成した。*pseudogem*-DPI-DMDPI [2.2]PC は *pseudogem*-bisDPI[2.2]PC の発色・消色速度を維持し、迅速な発消色反応を示す。これを低分子液晶にドーピングすることで、*pseudogem*-DPI-DMDPI[2.2]PC のキラリティーおよびフォトクロミズムに伴う迅速な分子構造変化により、キラルネマチック相のピッチ長を実時間制御することに成功した。図 1 に示すように、螺旋ピッチ長は紫外光照射を行うと迅速に伸長し、照射を停止すると速やかに元のピッチ長に収縮する。また、紫外光照射時のピッチ長は紫外光の強度に依存し、ピッチ長を調節することに成功した。



pseudogem-DPI-DMDPI[2.2]PC

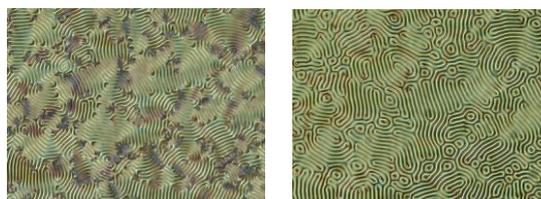


図1. *pseudogem*-DPI-DMDPI[2.2]PC をドーピング (1 mol%)した 5CB の偏光顕微鏡写真 (左) 紫外光照射前 (右) 紫外光照射時

以上に述べたように、本研究では世界に先駆けて高速発消色フォトクロミック分子を用いたキラルネマチック相の螺旋周期高速光制御に成功し、従来には報告されていない新しいタイプの高速光変調素子の基盤となる研究成果が得られた。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 2件)

● 論文詳細情報

1. Shigekazu Kawai, Tetsuo Yamaguchi, Tetsuya Kato, Sayaka Hatano and Jiro Abe, “Entropy-Controlled Thermal Back-Reaction of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer”, *Dyes Pigm.*, (in press). (DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.009)
2. Katsuya Mutoh and Jiro Abe, “Comprehensive Understanding of Structure-Photosensitivity Relationships of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers”, *J. Phys. Chem. A*, (in press). (DOI: 10.1021/jp201969q)