

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

H26 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

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 26 年度は、[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の性能を上回る新たな高性能高速フォトクロミック化合物の開発に成功した。

① 高速フォトクロミズムを示すペンタアリアルビイミダゾールの創製

ヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) が発見されてから半世紀以上の時を経て、ベンゼン環が一つ少ないペンタアリアルビイミダゾール (PABI) の合成に成功した。これまでのイミダゾール二量体は、2つのイミダゾール環と6つのアリアル環が基本骨格となるとされてきたが、今回、2つのイミダゾール環と5つのアリアル環を基本骨格とする高速フォトクロミズムを示す PABI の合成に成功した。PABI は容易に合成ができ、イミダゾール環の2位に結合しているアリアル環に官能基を導入することが容易であるため、今後、様々な分野で高速光スイッチ分子として利用されることが期待される。

② フェノキシルレーイミダゾリルラジカル複合体の創製

ベンゼン環のオルト位にフェノキシルラジカルとイミダゾリルラジカルを導入したビラジカルが、分子内ラジカル間結合により高速フォトクロミズムを示すフェノキシルレーイミダゾリルラジカル複合体を生成することを見いだした。異なる種類のラジカル同士で分子内結合したラジカル複合体の例もほとんど報告例がないが、このようなラジカル複合体がラジカル解離型フォトクロミズムを示す初めての例である。

③ 架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズムに及ぼす圧力効果

これまでに架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック特性について、発色体の色調変化、熱消色速度の制御や架橋基効果について研究を行ってきたが、フォトクロミズムに伴う分子構造変化に関して定量的な検討は行われてこなかった。本研究ではフォトクロミック反応に及ぼす圧力効果を検討することで、熱消色反応における活性化エントロピーの値が分子構造変化の大きさを推測する効果的な指標となることを見出した。さらに、発色体におけるラジカル間相互作用が圧力を加えることで制御可能であることを明らかにした。

④ 高速熱消色型フォトクロミックナフトピランの開発

ナフトピランは優れた繰り返し耐久性を有する T 型フォトクロミック化合物であり、調光サンダラスに利用されているが、発色状態から消色するまでに数分程度を要すること、および長寿命な発色体である *transoid-trans* 体が生成することが改善すべき課題となっていた。本研究では、3H-ナフトピランの2位の炭素原子にハロゲン基やアリアル基を導入することで、消色速度の劇的高速化と *transoid-trans* 体の生成を抑制できることを見いだした。本研究の手法は

従来のナフトピランにそのまま適応できるだけでなく、簡便、高収率、高い耐久性をもつフォトクロミック材料を開発において重要な知見であり、今後の産業分野における発展が期待される。