

π 共役高分子鎖のフォトクロミック分子スイッチング

河 合 壯

Photochromic Molecular Switching for π -Conjugated Molecular Wire

Tsuyoshi KAWAI

Modification of π -conjugated polymer main chains and π -conjugated molecular wires with organic photochromic molecules are reviewed. A class of hexatriene-type molecules shows reversible photochromic isomerization to cyclohexadiene moiety reversibly. The hexatriene-type photochromic molecules into the π -conjugated polymer chains have been introduced as the photochromic switching unit for the π -conjugated polymers. Fluorescence emission, photoconducting current, charge-injection current and conductivity of π -conjugated polymers have been modulated by light irradiation. Possibility of future functional photoswitching units is also described.

Key words: photochromism, conjugated polymer, diarylethene, ter-arylene

拡張した π 共役系を主鎖に有する π 共役高分子は、有機ポリマーでありながら、比較的高い導電性、キャリアー輸送特性を示すことなどから、電子材料への展開を目指して広く検討されてきた¹⁾。ドーピングされていない状態では半導体としての性質を示すが、その電子系は一次元に閉じ込められているため、半導体としての観点からは比較的強い発光性を示す材料が実現可能である。したがって、キャリアー輸送特性と発光特性をあわせもつ半導体材料との観点から、有機 EL 素子材料としての実用化が進められている²⁾。 π 共役高分子材料の開発においては、高分子の一次構造自体に非常に多様な自由度があるうえに、その集積、薄膜化あるいは会合の状態に応じた材料特性が得られることから、材料やプロセスには無限ともいえる自由度が介在する³⁾。このことは、有機 EL を例にとると、多様な発光色や高性能な発光輝度の実現可能性を意味する。例えば、 π 共役電子系は主鎖構造のねじれなどにより敏感に制御され、強くねじれた構造では、その基底状態や励起状態は閉じ込められ発光強度や発光波長が大きく変化する。また、鎖間の相互作用の抑制によって、さらにこのような閉じ込

め効果は増強されうる。さらに、既存のデバイスや材料の高性能化にとどまらず、従来は検討されてこなかった新たな機能性材料やデバイスの実現可能性も期待される。 π 共役高分子やその類縁材料の新機能化に向けた考え方として、さまざまな刺激応答部位を化学的に導入することが提案されている。例えば、山本らは主鎖にイミダゾールを導入した π 共役高分子を合成し、その吸収極大波長がイミダゾールユニットのプロトン化によって短波長シフトすることを報告している⁴⁾。最近、筆者らは類似の現象を、イミダゾールユニットを π 共役分子鎖に導入したモデル化合物で見だし、さらに量子化学計算などをもとに、スペクトルシフトの原因が π 共役系のねじれにあることを明らかにした⁵⁾。 π 共役分子・高分子における荷電キャリアーの輸送特性も、電子状態の閉じ込めあるいは非局在化の程度に応じて大きく変化する。このような平面性とねじれは、 π 共役分子鎖間の積層構造にも大きな影響を及ぼすと考えられている^{6,7)}。

π 共役高分子の構成ユニットにもなっている π 共役分子鎖においては、電気化学的あるいは化学的酸化に伴いド

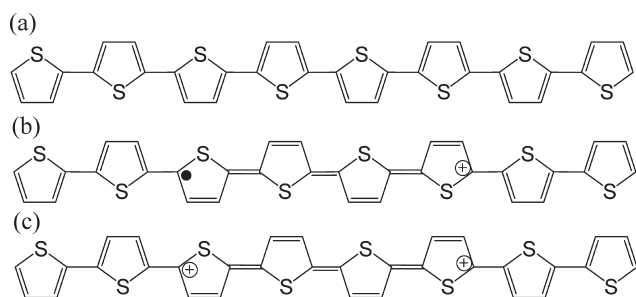


図1 オリゴチオフェン鎖 (a) におけるポーラロン (b) およびバイポーラロン (c) のモデル構造。

ーピングされポーラロン状態が形成する。模式的にオリゴチオフェン鎖を例にすると、図1 (b) のような構造となる。さらに酸化ドーピングを進めると、図1 (c) に示すバイポーラロン状態が形成される。類似の電子的準粒子は、有機ELなどの電荷注入過程や光励起においても形成すると考えられている。ポーラロンやバイポーラロンでは、一重結合と二重結合の組み換えのためキノイド状態が形成されることから、これらは一重結合と二重結合が平面内に交互に配列した π 共役鎖に特徴的なモデル構造となる。したがって、さまざまな外部刺激により、平面性や一重結合と二重結合の交互性を制御することができれば、大きな物性変化が可能となり、センサーや分子スイッチなどの機能性を付与することが可能と考えられる。このような考え方にに基づき、フォトクロミック分子を π 共役分子鎖へ導入しようとする試みが提案されてきた。

フォトクロミック分子は、照射により可逆な分子構造変化に伴う色変化を示す有機分子である⁸⁾。生体システムでは、高等生物の視覚組織や走光性細菌における光応答性タンパクにおいて、レチナルやクマル酸などのフォトクロミックユニットの光異性化が光の検出に利用されている。光合成など自然界における光エネルギー変換ではクロロフィルなどによる光電荷分離機能が利用されているが、視覚や走光性など光情報検出においてはフォトクロミック分子が使われていることは示唆に富んでいる。これらの自然界の光検知、光センシングに用いられているフォトクロミック分子は高速熱退色性を有しており、光反応後に自発的に速やかにもとの基底状態へともどる熱反応が進行することで次の光信号の入力に備えている。一方、合成色素としてはアゾベンゼンが古くから知られており、幅広く研究されてきた⁹⁻¹¹⁾。また、スピロナフトオキサジン誘導体などは、サングラスやスポーツ用ゴーグルなどの調光機能性プラスチックレンズに導入されている⁸⁾。太陽光などの紫外線の照射に伴い着色し暗所で速やかに無色状態へ変換する、いわゆるT型フォトクロミック色素としてポリマー

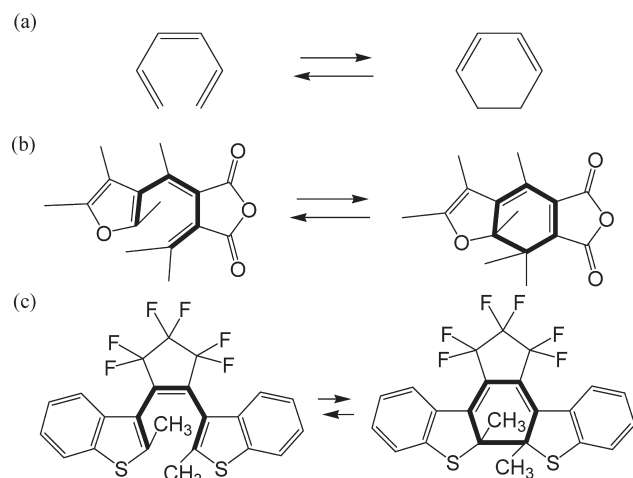


図2 (a) ヘキサトリエン骨格の光異性化反応、(b) (c) 代表的なフルギドおよびジアリールエテン誘導体のフォトクロミック反応。

中に分散されて用いられている。

フォトクロミック反応システムを利用するわれわれの視覚組織を保護する目的で人工のフォトクロミック分子材料が用いられていることは、合理性があるように感じられる。このほか、フルギドやジアリールエテンなどのヘキサトリエン骨格を有する分子は、特徴的なペリ光環化反応によりシクロヘキサジエン骨格を形成し、光反応や熱反応に伴ってもとのヘキサトリエン体へと逆反応を示す(図2)¹²⁻¹⁴⁾。図2に示すジアリールエテンやフルギドなどは準安定状態である光着色閉環体の安定性が比較的高いことから、メモリー性を有するフォトクロミック分子として注目を集め、さまざまな誘導体や高分子材料への展開が検討されてきた。また、固体状態でも高い反応性を示すことや、比較的高い光反応量子収率を示すことが報告されている。ヘキサトリエン骨格のフォトクロミック分子がこれらの特徴を必ずしも有しているわけではないが、実用材料として多くの利点を有している。筆者らはこれまで、ジアリールエテンなどヘキサトリエン系のフォトクロミック分子を用いて、機能性の高い π 共役高分子の物性を制御することによる新たなスイッチングに関して検討してきた¹⁵⁾。

まず、フォトクロミック分子により導電性高分子の物性を制御する試みとして、ポリアルキルフルオレンやポリアルキルチオフェンなどの π 共役ポリマーの薄膜中にジアリールエテンを分散させ、その光導電性の変化を検討した^{16,17)}。すなわち、あらかじめジアリールエテンを分散させた導電性高分子膜において、光伝導特性がフォトクロミック反応に伴って変化することを見いだした。 π 共役高分子の光伝導では、光励起に伴って形成する電子-正孔対あるいはポーラロン対が電界により解離し、電気伝導に寄与

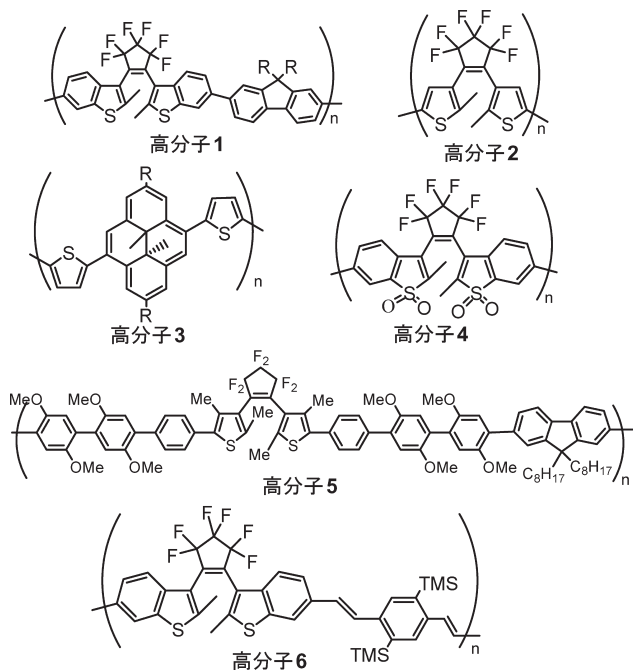


図3 フォトクロミック導電性高分子の分子構造。

する。フォトクロミック反応によって蛍光発光強度が可逆的に変化する現象を見いだしたことなどから、観測された光導電性の変化は、 π 共役高分子における励起寿命や光キャリアーに対する捕捉能がフォトクロミック反応に伴って変化することが原因として考えられる。

より効果的な光スイッチング機能の実現のために、主鎖にフォトクロミック分子を導入した導電性高分子の開発に取り組んだ。はじめに、図3に分子構造を示すアルキルフルオレンとジアリールエテンの共重合高分子1を検討した¹⁸⁾。このフォトクロミック導電性高分子1は、薄膜状態でも比較的すぐれたフォトクロミック反応性を示した。その蛍光発光は、フォトクロミックユニットの光着色に伴って効果的に消光される現象を見いだした。このような蛍光消光効果は、発光バンドと着色体の吸収帯バンドの重なりに伴い、導電性高分子の π 共役系に形成される励起状態から着色状態のフォトクロミックユニットへの効果的なエネルギー移動が進行することによるものと考えられる。このように π 共役分子鎖とフォトクロミックユニットの間で顕著な相互作用が認められるにもかかわらず、フォトクロミック反応が進行することは興味深い。フォトクロミック反応に伴う蛍光消光効果には著しい非線形性が介在することを見いだした¹⁹⁾。すなわち、少数のフォトクロミックユニットが光着色状態に変換しただけで、蛍光強度の顕著な消光が進行することが認められた。これは共役ポリマーの主鎖内および主鎖間において高効率のエネルギー移動が

進行し、効果的に蛍光消光が進行することを示唆している。これらの研究とは独立に、ジアリールエテンのホモポリマー2のフォトクロミック反応についても検討されている²⁰⁾。また、ジアリールエテンの着色体の発光特性を利用して、高分子3における蛍光スイッチング特性が評価されており、着色状態での特徴的な発光性の利用が提案されている^{21,22)}。これらの蛍光スイッチング特性は有機ELなどの機能素子への展開の可能性が考えられるが、その一方で、蛍光励起に伴ってフォトクロミック反応が誘起されるため、いわゆる保持性を有するメモリーやスイッチング材料としての位置づけは難しい。

そこで筆者らは、高分子1の薄膜とアルミ電極の接合構造を形成し、その電流電圧特性の可逆制御にも成功した¹⁹⁾。この場合には、光着色状態では閉環体に特有の電子準位がギャップ内準位として働くため、ショットキー障壁による整流性が失われることから、結果的には電流電圧特性の光制御が観測された。このような検討に関連して、光反応に伴うフェルミ準位の変化をシンクロトロン光電子分光、電気化学計測および量子化学計算を用いて明らかにした²³⁾。

図4に示すように、ジアリールエテンにおいては、その光閉環・開環反応に伴って π 共役系の広がりが大きく変化することが考えられる。導電性高分子における電気伝導性は π 共役系の広がりによってもたらされていることから、上記のジアリールエテンを主鎖に導入した導電性高分子では、暗時の電気抵抗が光照射によって変化するメモリー性を有することが期待される。実際、図3の高分子1の導電率は光応答することが見いだされている。しかし、電気抵抗の変化は比較的小さく、これは紫外光をあて続けた場合の閉環反応と開環反応がバランスする光定常状態において、ほとんどのフォトクロミックユニットが開環状態に維持されることに起因すると考えられる。すなわち、高分子鎖内で効率よくエネルギー移動が進行し、着色状態の閉環体の励起状態が形成しやすいため、光による開環反応を促進している可能性がある。光定常状態における転換率の向上のためには、フォトクロミックユニット間の相互作用を抑制させる分子設計上の工夫が必要と考えられた。そこで、ジアリールエテンユニット間にオリゴフェニレンを挿入した構造を有する高分子5(図3)を合成した²⁴⁾。この高分子の薄膜の電気抵抗変化を検討した結果、室温における導電率は20倍程度変化することが見いだされた。これは、図5に示されるような π 共役系のオン/オフに伴って、着色状態で低い電気抵抗を示すものと理解される。ただし、着色状態ではバンドギャップが低下するために、室温におけるキャリアー密度が増大するとの考え方も可能で

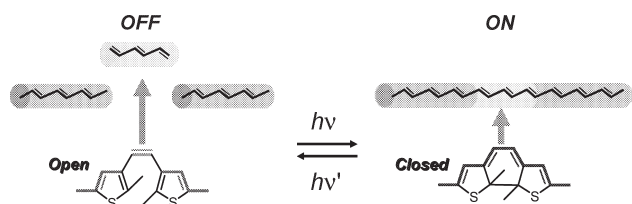


図4 ジアリールエテンのフォトクロミック反応に伴う π 共役系のオン/オフスイッチング。

あり、スイッチング機構の解明には詳細な議論が必要と思われる。最近、類似の高分子**6**についてもフォトクロミック反応に伴う電気特性の変化が示されているが、その機構については議論されていない²⁵⁾。また、ジアリールエテンの単分子レベルにおける電気伝導性の変化も検討されている^{26,27)}。このような電流検出型の光スイッチング現象では、その計測のために光励起を必要としないため、比較的メモリー性にすぐれている可能性がある。ただし、ある種のジアリールエテンは酸化や電荷注入に伴って異性化反応を示す可能性が見いだされており、この場合は必ずしもメモリー性がすぐれているとは結論できない²⁸⁻³²⁾。

π 共役系のスイッチングは、ジアリールエテン以外のヘキサトリエン系フォトクロミック分子ユニットでも検討されている³³⁾。図3に示すジヒドロピレン系フォトクロミックユニットを主鎖に組み込んだ共役高分子**4**は、その電気化学特性の光スイッチが可能であり、これを利用して電解液中における電気抵抗の光制御が報告されている。

ジアリールエテンは、 π 共役系のスイッチングの観点からは比較的単純なオン/オフスイッチユニットと考えられるのに対し、図5に示すターアリーレン系フォトクロミック分子は π 共役系の連結方向の切り替えが可能であると考えられる³⁴⁾。このユニットでは、例えば図5(a)に示すように開環状態では分子の上部から左方向に π 共役系が広がっているが、閉環状態では分子の右側方向へ広がっている。これらのターアリーレン分子も、比較的すぐれたフォトクロミック反応性を示す。例えば、図5(b)に示すジチエニルチアゾール誘導体の光閉環反応量子収率は溶液中で60%に達する³⁵⁾。また、単結晶状態やポリマー分散状態でのフォトクロミック反応性にもすぐれており、比較的高い固体光反応性を示すことがわかった。さらに複雑な π 共役系のスイッチングユニットとして、最近筆者らはエチニル基を導入したターアリーレン型フォトクロミックユニット図5(d)を開発している³⁶⁾。この分子は三重結合ユニットを光反応中心に直結させた構造を有しており、この三重結合を含んだ π 共役系のスイッチングが可能である。興味深いことにこの分子は、着色体状態から無色状態への

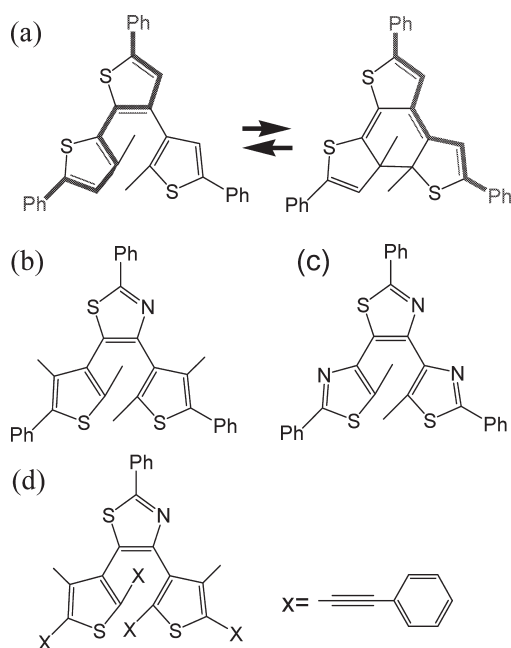


図5 (a) “triangle ter-arylene” の骨格構造変化, (b)~(d) ターアリーレン型フォトクロミックユニットの例。

暗所熱退色反応が高速で進行し、高分子分散系でも数秒から10秒程度でもとの無色状態へ自然退色することが見いだされた。量子化学計算などの結果から、この分子に特有の高速熱開環反応においては、閉環体における特異な振動構造が寄与するものと推定された。この光着色-高速熱退色性は、調光材料としても興味深いだけでなく、生体システムで利用されている光感受・熱リセット型の光センシング分子との類似性から、 π 共役系の切り替えを動作原理とする光センシングユニットとしても興味深い。

文 献

- 1) 吉野勝美監修：ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発（エヌ・ティー・エス，2004）。
- 2) 筒井哲夫ほか：進化する有機半導体（エヌ・ティー・エス，2006）。
- 3) 赤木和夫：“液晶場での共役高分子超階層構造の構築”，応用物理，**75**（2006）1439-1444。
- 4) H. Hayashi and T. Yamamoto: “New-conjugated polymers derived from a benzimidazole unit. Preparation, solvatochromism, and oxidation of poly(aryleneethynylene)s composed of 2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) benzimidazole bearing a hindered phenolic substituent,” *Macromolecules*, **31**（1998）6063-6070。
- 5) T. Terashima, T. Nakashima and T. Kawai: “Engineering control over the conformation of the alkyne-aryl bond by the introduction of cationic charge,” *Org. Lett.*, **9**（2007）4195-4198。
- 6) J. Kim and T. M. Swager: “Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers,” *Nature*, **411**（2001）1030。
- 7) J. Kim, I. A. Levitsky, D. T. Mcquade and T. M. Swager:

- “Structural control in thin layers of poly(p-phenylene-ethynylene)s: Photophysical studies of Langmuir and Langmuir-Blodgett films,” *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7710-7718.
- 8) 日本化学会編：有機フォトクロミズムの化学。季刊化学総説 28 (学会出版センター，1996)。
 - 9) P. Rochon, E. Batalla and A. Natansohn: “Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films,” *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 136-138.
 - 10) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li and J. Kumar: “Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films,” *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 1166-1168.
 - 11) Y. L. Yu, M. Nakano and T. Ikeda: “Photomechanics directed bending of a polymer film by light,” *Nature*, **425** (2003) 145.
 - 12) H. G. Heller and R. M. Megit: “Overcrowded molecules. Part IX. Fatigue-free photochromic systems involving (E)-2-isopropylidene-3-(mesitylmethylene)succinic anhydride and N-phenylimide,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1** (1974) 923-927.
 - 13) M. Irie and M. Mohri: “Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives,” *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 803-808.
 - 14) M. Irie: “Photochromism: Memories and switches—Introduction,” *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1683-1716.
 - 15) 河合 壯，入江正浩：ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発，吉野勝美編 (エヌ・ティー・エス，2004)。
 - 16) T. Kawai, T. Koshido, M. Nakazono and K. Yoshino: “Novel photo-memory effect in photoconductivity of conducting polymer containing photochromic dye,” *Chem. Lett.* (1993) 697-700.
 - 17) T. Koshido, T. Kawai and K. Yoshino: “Novel photo-memory effects in photochromic dye doped conducting polymer and amorphous photochromic dye layer,” *Synth. Met.*, **73** (1995) 257-260.
 - 18) T. Kawai, T. Kunitake and M. Irie: “Novel photochromic conducting polymer having diarylethene derivatives in the main chain,” *Chem. Lett.* (1999) 905-906.
 - 19) T. Kawai, Y. Nakashima, T. Kunitake and M. Irie: “Photon-mode modulation of fluorescence and electrical current with a photochromic conducting polymer,” *Curr. Appl. Phys.*, **5** (2005) 139-142.
 - 20) F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M. C. Gallazzi, G. Zolti and G. Zerbi: “A high quantum yield diarylethene-backbone photochromic polymer,” *Adv. Mater.*, **11** (1999) 292-295.
 - 21) Y. Kaneuchi, T. Kawai, M. Hamaguchi, K. Yoshino and M. Irie: “Optical properties of photochromic dyes in the amorphous state,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 3736-3739.
 - 22) Y. C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim and K. H. Ahn: “A high-content diarylethene photochromic polymer for an efficient fluorescence modulation,” *Macromol. Rapid Commun.*, **27** (2006) 1769-1773.
 - 23) S. Tanaka, M. Toba, T. Nakashima, I. Hiromitsu, T. Kawai and K. Yoshino: “Photoelectron spectroscopy study of photoresponsive change in electronic structure of amorphous photochromic diarylethene film,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
 - 24) T. Kawai, Y. Nakashima and M. Irie: “Novel photoresponsive π -conjugated polymer based on diarylethene and its photoswitching effects in electrical conductivity,” *Adv. Mater.*, **17** (2005) 309-314.
 - 25) E. Kim and H. W. Lee: “Photo-induced electrical switching through a mainchain polymer,” *J. Mater. Chem. Soc.*, **16** (2006) 1384-1389.
 - 26) D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. De Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa and B. J. van Wees: “One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold,” *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 207402.
 - 27) N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S. J. van der Molen, B. J. van Wees and B. L. Feringa: “Reversible conductance switching of single diarylethenes on a gold surface,” *Adv. Mater.*, **18** (2005) 1397-1400.
 - 28) T. Koshido, T. Kawai and K. Yoshino: “Optical and electrochemical properties of cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene,” *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 6110-6114.
 - 29) Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanifuji, S. Irie and M. Irie: “Electrochemical cyclization/cycloreversion reactions of diarylethenes,” *Org. Lett.*, **7** (2005) 3315-3318.
 - 30) A. Taniguchi, T. Tsujioka, Y. Hamada, K. Shibata and T. Fuyuki: “Carrier injection/transport characteristics of photochromic diarylethene film,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 7029-7030.
 - 31) T. Tsujioka and K. Masuda: “Electrical carrier-injection and transport characteristics of photochromic diarylethene films,” *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 4978-4980.
 - 32) T. Tsujioka, N. Lefuji, A. Jiapaer, M. Irie and S. Nakamura: “Hole-injection isomerization of photochromic diarylethene for organic molecular memory,” *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 222102.
 - 33) M. J. Marsella, Z. Q. Wang and R. H. Mitchell: “Backbone photochromic polymers containing the dimethyldihydropyrene moiety: Toward optoelectronic switches,” *Org. Lett.*, **2** (2000) 2979-2982.
 - 34) T. Kawai, T. Iseda and M. Irie: “Photochromism of triangle terthiophene derivatives as molecular re-router,” *Chem. Commun.* (2004) 72-73.
 - 35) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai: “Photochromism of thiazole-containing triangle terarylenes,” *Eur. J. Org. Chem.* (2007) 3212-3218.
 - 36) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, M. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai: “Novel photochromic molecules based on 4,5-dithienyl thiazole with fast thermal bleaching rate,” *Chem. Mater.*, **19** (2007) 3479-3483.

(2007年8月1日受理)