

フォトクロミック分子材料の未来

入江正浩

Photochromic Molecular Materials: Present and Future

Masahiro IRIE

Recent progress and future prospect of photochromism study has been reviewed. Development of thermally irreversible photochromic compounds, such as furyl fulgides and diarylethenes, encouraged their application to opto-electronic devices. Diarylethene derivatives exhibit excellent photochromic performance, such as thermal irreversibility, fatigue resistance, rapid response, high photoreactivity and single crystalline photochromism. Some of diarylethene single crystals were found to change their shape reversible upon irradiation with UV and visible light. Application of the diarylethene photochromism to single-molecule optical memory was also demonstrated.

Key words: photochromism, molecular material, single crystal, light-driven actuator, single-molecule optical memory

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が、分子量を変えずに、吸収スペクトルの異なる2つの異性体 (A, B) を可逆的に生成する現象をいう¹⁻³⁾。異性体 A に特定の波長の光を照射すると、結合様式あるいは電子状態に変化が生じ、異性体 B に変換し、その結果、紫外・可視吸収スペクトルが変化し、色が変わる。光生成した異性体 B は、別の波長の光の照射により、あるいは自然にもとの異性体 A にもどり、色ももにもどる。A は可視域に吸収をもたず無色で、B が可視域に吸収をもち着色していることが多い。フォトクロミズムを示す代表的な反応系を図1に示す。それらには、(1) 双極イオン生成 (例, スピロベンゾピラン), (2) トランス-シス異性化 (例, アゾベンゼン), (3) 電子環状反応 (例, ジアリールエテン), (4) 水素移動 (例, サリチリデンアニリン), (5) イオン解離 (例, トリフェニルメタンロイコシアニド), などがある。両異性体は分子構造が異なっていることから、色が変わるだけでなく、屈折率, 誘電率, 分極率, 立体構造, 酸化還元電位なども可逆的に変化する。これらの光化学反応を用いれば、容易に2状態を光可逆的に

スイッチできることから、さまざまな応用が容易に推察できる。

実際、生物はフォトクロミック反応を利用して光を検知している⁴⁾。古細菌に存在するロドプシン蛋白にはレチナール分子が存在し、13-*cis* レチナールが光を受け *all-trans* レチナールに異性化することにより、蛋白の構造変化が誘起され、光の検知が行われている。*all-trans* レチナールは、自然に再び 13-*cis* レチナールにもどる。動物の視覚においても、同様の光異性化反応が光を検出するのに用いられている。このことは、すぐれたフォトクロミック分子を開発することができれば、生物と同じように光化学反応を利用した光機能デバイスを構築することが可能であることを示唆している。

1. 分野の現状

生物が巧みに用いているにもかかわらず、これまで人工系においてフォトクロミック反応を光機能デバイスに応用した例はない。それは、有機分子は不安定で耐久性に乏しく信頼性に欠けると思われてきたことによる。この認識

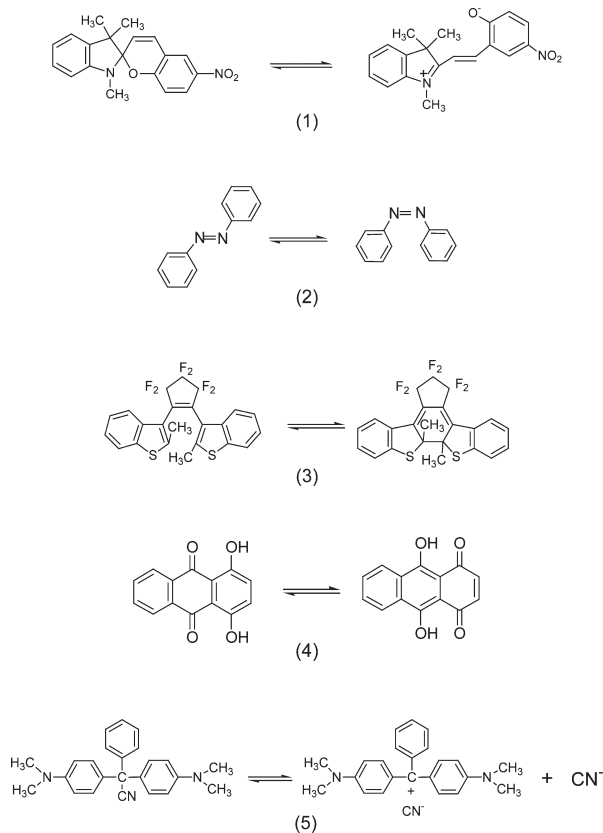


図1 フォトクロミック反応の例。(1) 双極イオン生成, (2) トランス-シス異性化, (3) 電子環状反応, (4) 水素移動, (5) イオン解離。

は、最近少しずつではあるが改まりつつある。フォトクロミック分子も、長年の研究により性能向上が著しい。調光レンズはすでに実用化され、広く受け入れられている。次のターゲットは、光スイッチ素子、光メモリー素子などの光機能デバイスへの応用である。この数年、これらの用途への適用可能なフォトクロミック分子材料の開発がすすみ、その性能は飛躍的に向上している。

多くのフォトクロミック化合物では、光生成した着色体は熱的に不安定で、たとえ暗黒中に置いておいても自然にもとの異性体へもどる(図1の(1), (2))。(4), (5) いずれにおいても右側の異性体は不安定である。光生成する異性体が不安定であると、それらの化合物を保存安定性が要求される光メモリーあるいは光スイッチなどの用途へ用いることはできない。このことから、熱もどりに反応しないフォトクロミック化合物が待望されていた。1980年代に入り、ようやく保存安定性にすぐれた化合物(フルギド、ジアリールエテン)が見いだされ、その後、フォトクロミック分子材料の活躍の場が大きく広がりをみせはじめた。熱不可逆フォトクロミック反応性をもつジアリールエテンを例にとり、その性能を次に示す。

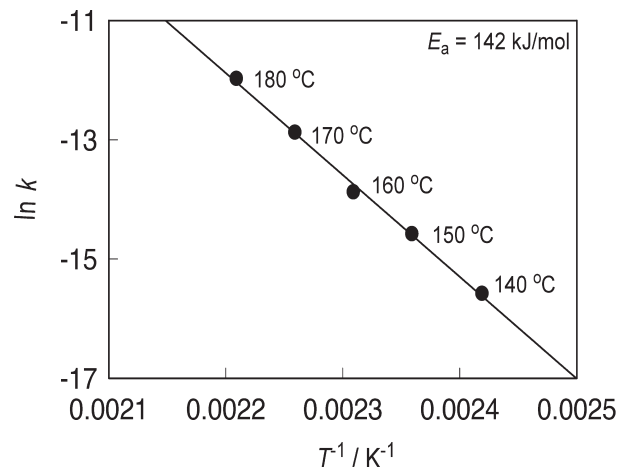
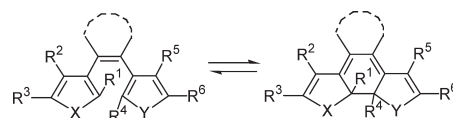


図2 ジアリールエテン1の着色体の熱安定性。

2. フォトクロミックジアリールエテン分子の性能⁵⁾

下記の構造をもつジアリールエテンは、紫外光の照射により閉環反応し、可視光照射により開環反応する。



アリール基がチオフェンあるいはフランなど芳香族安定化エネルギーが小さいヘテロアリール基であると、閉環体構造も安定で室温に置く限りもとの閉環体構造へもどらないことが確認されている。その中でも、アリール基がチアゾールである下記のジアリールエテン1は、特に保存安定性がよく、室温において47万年安定であることが、高温でのデータから推定されている。

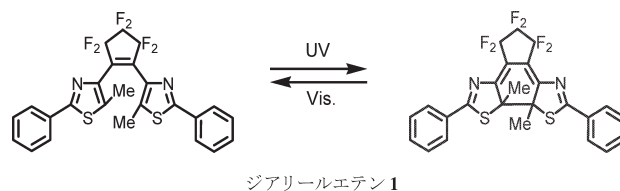


図2に、ジアリールエテン1の高温での熱安定性を示す。150度において閉環体が開環体へ変換する半減期を求めると400時間が得られた。180度から140度までの高温において測定した着色状態の半減期を室温にまで内挿すると、室温における半減期として47万年という値が得られた。室温において、半永久的に着色状態が安定に存在するというを示している。

ジアリールエテン誘導体は、着色状態が安定であるだけでなく、紫外光/可視光の交互照射による着色/退色の繰り返し耐久性にもすぐれている。図3に示すように、誘導体

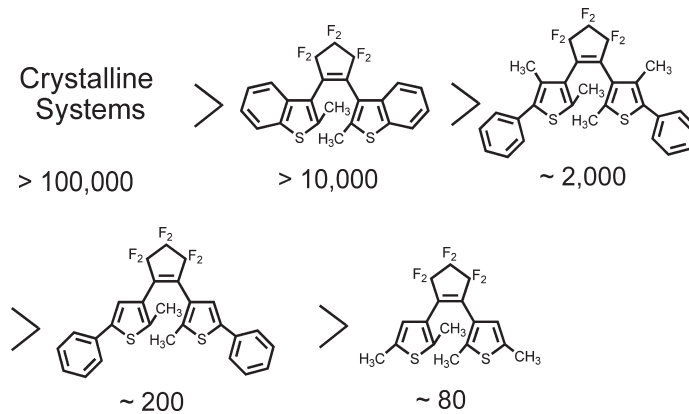


図3 ジアリアルエテン誘導体の光着色/退色の繰り返し耐久性.

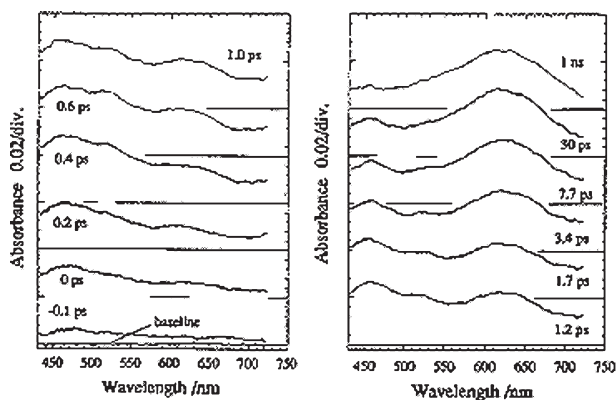


図4 ジアリアルエテンの光着色挙動. 紫外パルス光 (~200 fs) 照射後の吸収スペクトル変化.

の分子構造を適切に選択すると1万回以上光着色/退色を繰り返しても劣化することはない。1分子レベルで、何回の光励起にまでジアリアルエテン分子が耐えるかを測定したところ、100万回程度の繰り返しには耐えることが認められている⁶⁾。

光着色/退色の速度も高速である。図4に、ジアリアルエテンのフェムト秒領域での着色過程を示した。紫外パルス光 (~200 fs) 照射1 ps 後には620 nm 付近に閉環体に由来する吸収が現れている。このことは、光閉環反応速度が1 ps 程度であることを示している。過渡ラマン分光法によっても、紫外パルス照射後、数ピコ秒で閉環体構造に由来するラマンスペクトルが現れることが示されている⁷⁾。光退色過程についても、過渡吸収スペクトル測定が行われており、開環反応速度もピコ秒で起こることが示されている。ジアリアルエテン誘導体の光着色/退色いずれの反応も、ピコ秒の時間スケールですすむ。光反応量子収率も高く、結晶状態ではほぼ100%の効率で光閉環反応する化合物がいくつも得られている。光開環反応量子収率

は、ほぼ1の値から 10^{-5} まで、ジアリアルエテン分子を化学修飾することにより自在に変えることが可能になっている。

ジアリアルエテン誘導体の性能をまとめて示すと次のようになる。

- 両異性がともに安定である。47年間も安定な化合物が得られている。
- すぐれた繰り返し耐久性をもつ。10万回程度の繰り返しが可能である。
- 高い光反応量子収率をもつ。100%の化合物も得られている。
- 高速応答性をもつ。ピコ秒の時間スケールで光閉環/開環反応する。
- 化学修飾によりすべての色に発色が可能である。

フォトクロミック分子材料に要求される性能は、ほぼすべて得られるようになっている。

ジアリアルエテン誘導体のもうひとつの特徴は、単結晶状態においてもフォトクロミック反応性を示すことである⁸⁾。これまで数多くのフォトクロミック化合物が報告されてきているが、単結晶状態においてフォトクロミック反応性を示す化合物は限られている。それは、フォトクロミック反応の際、多くの分子はその立体構造を大きく変えるからである。大きく立体構造を変える光反応は、結晶状態においては起こらない。もし、単結晶状態を維持したままフォトクロミック反応がすすめば、結晶の物性を光制御するという特異な機能を実現できることになる。また、結晶状態でフォトクロミック反応がすすめば、副反応が抑えられ、光着色/退色の繰り返し耐久性が向上することになる。次に、特異な機能のひとつとして結晶のフォトメカニカル機能を紹介する。

3. フォトクロミック分子結晶のフォトメカニカル機能⁹⁾

分子結晶は、自己組織体の一形態ととらえることができる。構成分子の分子構造、いかえると、その立体構造・電子構造が変化すれば、得られる分子結晶の形状も変化する。もし、光反応により分子構造を変化させることができれば、結晶バルクの形状も変化させることになる。これまで、多くの分子機械あるいは分子モーターと称する分子、超分子が合成され、分子レベルにおいてメカニカルな動きをしたと報告されてきているが、それらの多くは溶液中においてNMRなどの手段により確認されたのみで、実際にマクロなレベルにおいて運動を実現した例はない。生物において、アクチン-ミオシン分子の変形が実際の筋肉の運動として取り出されているが、人工系においてそのことは実現していない。

結晶バルクの形状を光変化させるには、結晶全体が均一に光反応すること、光反応した分子が相分離しないこと、反応がランダムに起こることが要求される。そのためには、サイズの小さい結晶を用いることが望ましい。図5に示すジアリールエテン誘導体の単結晶を作製して、その光応答挙動を顕微鏡下において観測した。図5に示すように、紫外光照射前の無色正方形の結晶が、紫外光の照射により青く着色し、それとともに菱形に変形することが認められた。この青色の菱形結晶は、可視光を照射すると正方形にもどった。この紫外光/可視光照射による可逆形状変形は、20回以上繰り返すことが可能であった。

ジアリールエテンは、光閉環反応にともなう立体構造変化がわずかである。このわずかの形の変化により、分子間に働くファンデルワールス力が摂動を受け、系全体が安定化するように分子位置が移動して、結果として変形が誘起されたと考えられる。分子の光誘起変形がバルク物体の変形を誘起した最初の例である。現在、種々の形式の変形

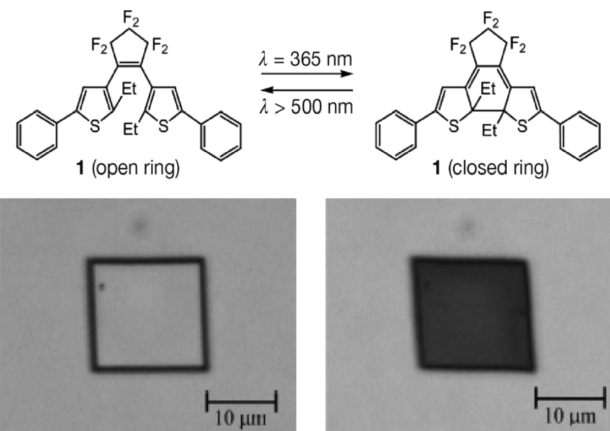


図5 ジアリールエテン単結晶の光誘起変形。

(屈伸、伸張、屈曲など) をする単結晶の探索が続けられている。

4. 今後の展望

フォトクロミック分子そのものの性能が著しく向上してきたため、これまで夢物語と考えられていたさまざまな応用が実現可能になってきた。上に述べた単結晶のフォトメカニカル機能もそのひとつである。フォトクロミック分子を光スイッチユニットとして用いるさまざまな分子素子が合成され、導電性、磁性などの分子物性の光制御が実現している。フォトクロミック分子1つをナノメートル間隔の金電極間に挟み込み、光照射により電流を制御することにも成功している。ゾル-ゲル転移を光制御するフォトクロミック分子も報告されている¹⁰⁾。

大きく期待される夢のひとつは、単一分子フォトクロミズムの観測と超高密度光メモリーへの応用である。これまでの光メモリーはいずれもヒートモード記録を採用しており、光エネルギーをいったん熱エネルギーに変換して記録に用いている。この場合、熱拡散があるため高解像度は期

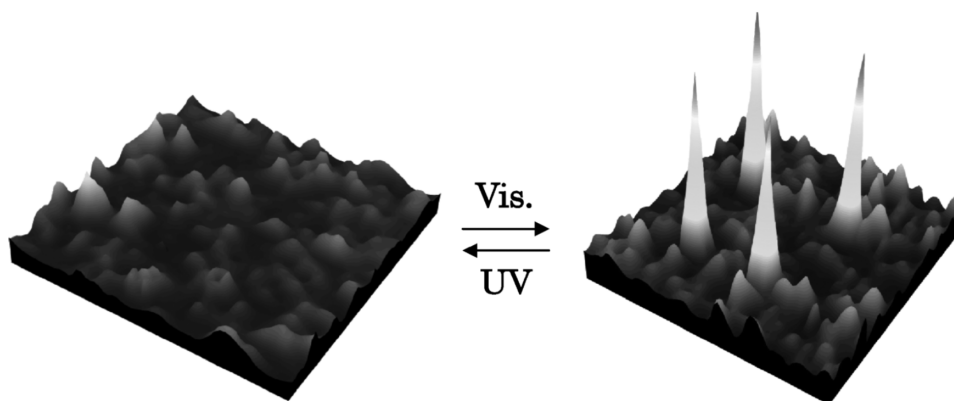


図6 4つの分子への光情報の記録と蛍光読み出し・消去。

待されない。それに対して、光反応を用いるフォトンモード光記録は分子1つまでの極限解像度をもち、高速・高感度記録が可能になる。究極の光メモリーは単一分子光メモリーである。もし、分子1つひとつに光記録することが可能になると、現状の100万倍もの大容量化が可能になる。その第一歩として、高耐久性フォトクロミック分子であるジアリールエテンを光メモリー部とする蛍光性フォトクロミック分子を用いた単一分子光メモリーが実現している¹¹⁾。図6にその結果の一例を示す。蛍光性フォトクロミック分子を高分子フィルムに分子分散し、分子1つひとつの光スイッチ挙動が計測されている。可視光情報が4つの分子にとどけられ、その情報が分子に蓄えられる。蓄えられた情報は、蛍光として検出され、紫外光照射によりそれらの情報は消去される。原理的に、単一分子光メモリーは実現している。単一分子フォトクロミズムは光メモリーへの応用のみならず、光反応の本質を探究するうえでも重要な研究課題である。

分子レベルのエレクトロニクス、スピントロニクスなどにおいてもフォトクロミック分子が重要な貢献を果たすと期待される¹²⁾。また、近接場光メモリー、多層光メモリー、ホログラムメモリーなどの記録媒体としても、フォトクロミック分子は重要な役割を果たすと考えられる。

文 献

- 1) 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).
- 2) J. C. Crano and R. J. Guglielmetti eds.: *Organic Photo-*

chromic and Thermochromic Compounds (Plenum Press, New York, 1999).

- 3) H. Durr and H. Bouas-Laurent eds.: *Photochromism: Molecules and Systems* (Elsevier, Amsterdam, 2003).
- 4) 日本光生物学協会編：生物の光環境センサー (共立出版, 1999).
- 5) M. Irie: "Diarylethenes for memories and switches," *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685-1716.
- 6) T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata and M. Irie: "Direct measurement of photochromic durability at the single-molecule level," *Chem. Lett.*, **34** (2005) 676.
- 7) C. Okabe, T. Nakabayashi, N. Nishi, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie and H. Sekiya: "Picosecond time-resolved Stokes and anti-Stokes Raman studies on the photochromic reactions of diarylethene derivatives," *J. Phys. Chem.*, **107** (2003) 5384-5390.
- 8) M. Irie, S. Kobatake and M. Horichi: "Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation," *Science*, **291** (2001) 1769-1772.
- 9) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa and M. Irie: "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation," *Nature*, **446** (2007) 778-781.
- 10) J. J. De Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch and B. L. Feringa: "Reversible optical transcription of supramolecular chirality into molecular chirality," *Science*, **304** (2004) 278-281.
- 11) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai: "Organic chemistry: A digital fluorescent molecular photo-switch," *Nature*, **420** (2002) 759.
- 12) 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.

(2007年8月6日受理)