

ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	4. 材料
中項目	—
小項目	4-0-5. フォトクロミズム

概要（200字以内）

光をあてることによって、可逆的に異性化し色が変わる現象をフォトクロミズムと言う。結晶状態でフォトクロミズムを示す化合物群はそれほど多くなく、ジアリールエテン、サリチリデンアニリン、ビイミダゾリル、フルギドなどが知られている。光生成した異性体が熱的に安定なものと熱的に不安定なものに大別され、用途に応じて、光学材料、電子材料、医療材料などさまざまな応用範囲が期待できる。

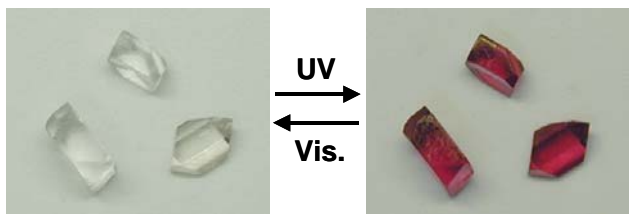


図1 ジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム

現状と最前線

光をあけると結晶の色が変わる現象は古くから存在する。19世紀後半には、既にテトラクロロ- α -ケトジヒドロナフタレン結晶が光照射により無色から赤紫色になることが報告されている。当時、どのような構造に変化するのかが明らかではなかったが、後にラジカルへの解裂によることが明らかにされた。古い歴史があるもののこれまでに結晶フォトクロミズムの詳細な報告は多くない。ここ10年間で結晶フォトクロミズムの研究は急速に進展した。それには、2つのことが大きく寄与している。まずは、X線構造解析装置の進歩である。イメージングプレート（IP）やCCDなどの検出器の普及により高速での測定が可能となり、従来研究対象であった分子構造の解析だけでなく、反応の追跡や反応中間体の計測が可能となった。もう一つには、研究対象となるフォトクロミック化合物の発展が挙げられる。従来、フォトクロミック結晶は着色体の熱安定性が乏しく、着色してもすぐに元の無色へと戻る。着色体の構造ですら決定することが困難であった。熱安定性の向上が行われ、材料としての特性だけでなく、研究対象となる物質としても有用性が増した。熱安定なフォトクロミックジアリールエテン結晶の発見も研究を急速に発展させる原動力になったと考えられる。ここでは、N-サリチリデンアニリンとジアリールエテンについて取り上げる。

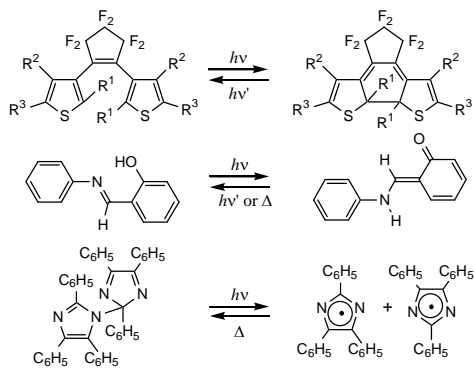


図2 結晶状態でフォトクロミズムを示す化合物群

N-サリチリデンアニリンの安定な構造はエノール体であり、紫外光により励起されると、大きな構造変化をすることなく、水素移動により cis-ケト体および trans-ケト体へと異性化する。しかし、cis-ケト体は不安定であり、室温で直ちに元の構造に戻る。一方、trans-ケト体は比較的寿命が長い。さまざまな構造のサリチリデンアニリンが合成され、着色体の熱安定性が調べられ、比較的熱安定な化合物の反応生成物のX線構造解析が行われ、構造が確認されている。また、分子構造や結晶構造の違いによる反応性の違いが明らかにされている。

両異性体が熱的に安定なフォトクロミック結晶としてはジアリールエテンが挙げられる。結晶内では、分子が反応に有利なコンフォメーションに固定されており、溶液中に比べてフォトクロミック反応性（反応量子収率）が高い。分子が規則的に並んだ結晶状態では、分子の電子遷移モーメントに由来する2色性が観察される。複数の異なる構造のフォトクロミック化合物からなる混晶が作製され、マルチカラーフォトクロミック結晶が見出されている。結晶材料をオプトエレクトロニクスデバイスへ応用するには、薄膜の結晶を作製することが求められるが、薄膜においても高反応性で着色の感度は高い。高反応率まで達しても単結晶状態を維持する結晶が見つかり、光反応に伴う分子収縮伸張の結果、結晶全体の形状変化が見出された。これは、フォトクロミック結晶材料がフォトアクチュエーターとして利用できることを示している。今後、フォトクロミック結晶材料の固体物性の光制御が重要であり、有機結晶材料分野が基礎研究のみならず、開発応用へと展開されることが望まれる。なお、ここには紹介しなかったが、最近さまざまな新規なフォトクロミック結晶が見出されており、分野としての拡がりを見せている。

【参考文献】

- (1) 中西八郎監修, 有機結晶材料の最新技術, シーエムシー出版, 2005.
- (2) 関隆弘監修, 新規クロミック材料の設計・機能・応用, シーエムシー出版, 2005.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 光による固体物性の制御
 - 材料の用途に応じた反応性の制御
 - フォトクロミック顔料インク
 - 新規フォトクロミック固体材料の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - フォトクロミック材料を用いたフルカラー電子ペーパーなど各種表示材料
 - フォトクロミック材料を用いた新しい原理によるデータ情報記録方式

キーワード

ジアリールエテン、サリチリデンアニリン、固体物性変化、オプトエレクトロニクス

(執筆者： 小 島 誠 也)