

フोटクロミズム

Photochromism

吉田奈央・小川昭二郎

Nao YOSHIDA and Shojiro OGAWA

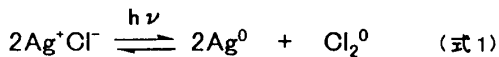
(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻 小川研究室所属)

1. カメレオンレンズ

夏の海岸や冬の雪山では、サングラスが花盛り。強い紫外線が直接目に入ることを防ぐための必需品である。目の虹彩は、光の強さに応じて瞳の大きさを変える仕組みになっているが、サングラスにも光量調節の出来るものがあることをご存知だろうか？室内では無色だが、外に出て光を強く浴びると色が濃くなり、通る光の量を減らす。いわゆるカメレオンレンズなのである。このようなガラスをフोटクロミックガラスといい、光が当たると色が変化する；光によって物質の色が可逆的に変化する現象をフोटクロミズムという。

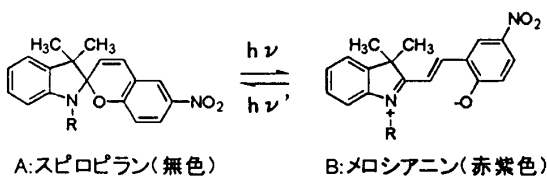
2. フोटクロミズム

では、このサングラスの中では具体的にどのような変化が起こっているのだろうか？化学式を下に示す(式1)。



フोटクロミズムを示したのはガラスに少量含まれている塩化銀である。ガラスに光が当たると、塩化銀の中で電子移動が生じて、銀イオンが銀原子に変わる。ガラス中の銀イオンは無色透明だが、銀原子はいくつか集まると黒色になる。光照射をやめて数分すると、銀原子は電子を放出して元の透明な銀イオンに戻り、したがってガラスも透明になる。

塩化銀は無機化合物であるが、有機フोटクロミック分子も光記録材料として注目されてきた。有機フोटクロミック分子は、光反応による構造変化を利用する記録方式(フォトンモード)の書き換え型光記録色素として応用出来る可能性を持つからである*。ここでは、例として、最も研究例の多いスピロピラン(SP)の変化を示す(式2)。



式2

無色状態 A が $h\nu$ の光により励起され着色状態 B へ変化する。一方 B は $h\nu'$ の光で A に戻る。

図1にポテンシャル変化を示した。

* 光を熱として利用する記録方式(ヒートモード)の記録材料には近赤外吸収色素が用いられてきた。

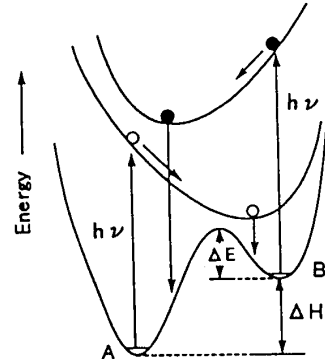


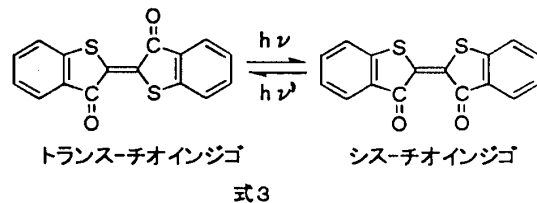
図1 フोटクロミズムにおけるポテンシャル変化

この時、エネルギー障壁 ΔE が大きいと変化しにくく、小さいと熱的に変化してしまう。先に述べたサングラスは色変化が早い方が良かったため ΔE が小さいほうが望ましいが、光記録材料のように、光が当たった後、出来るだけ長く像が残っていた方が良い場合には、 ΔE が大きい方が望ましい。

3. インジゴ誘導体のフोटクロミズム

当研究室では色素化合物・インジゴの高機能化に関する研究を行っており、インジゴ誘導体のフोटクロミズムは非常に興味のある性質である。既に明らかになっている事例を以下に挙げた。

インジゴ類のフोटクロミック特性が注目されるようになったきっかけは、チオインジゴである。光を照射すると、トランス体からシス体へと異性化し、紫から赤へ色が変化することが、古くから知られていた(式3)。



では、チオインジゴと構造が似ているインジゴではどうであろうか。SがNHに置き換わったインジゴ(図2)では、光を照射しても色の変化(スペクトル変化)は見られない。これは溶液中で分子内にキレート環を形成し、トランス体で安定化し、異性化が起こりにくいためである。

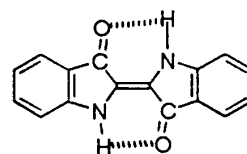
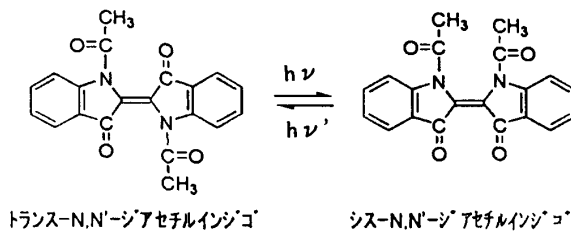


図2 インジゴ

そこで N 原子に置換基を導入して水素結合を切断することが試みられた。置換基にアセチル基を用いた N,N'-ジアセチルインジゴを例にとる。ここでは分子内の水素結合はない。そして、期待通り、光異性化が起こり、フォトクロミック特性が観察された(式4)。インジゴ誘導体が溶液中でフォトクロミズムを示すには、分子内で水素結合がないこと、溶媒と水素結合を起こさないことが重要である。図3にこの時のスペクトル変化、及びインジゴのスペクトルを示した。



式4

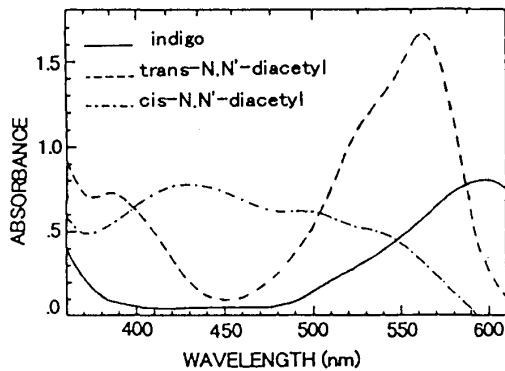
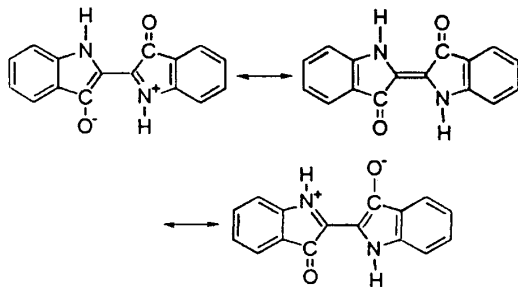


図3

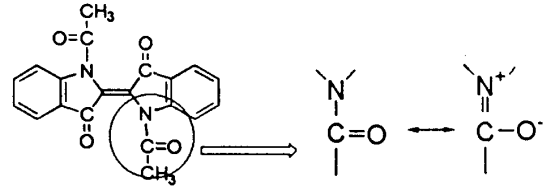
では、なぜ、このようにスペクトルに変化が起こるのであろうか。インジゴの持つ深い色はインジゴの共鳴構造(式5)に由来しているため、共鳴構造の視点からフォトクロミズムを述べることにする。



式5 インジゴの共鳴構造

N,N'-ジアセチルインジゴはインジゴに比べ浅色化し、トランス-シス異性化においても極端な浅色効果が起こったことが分かる(図2)。N,N'-ジアセチルインジゴでは、インジゴの共鳴に加え、アシル基によるアミド型共鳴(式6)を考慮する必要がある。アシル基のカルボニルはインジゴ母体のカルボニルと N 原子の電子

に対して競いあい、インジゴ共鳴を弱め、浅色効果を示したのである。トランス体では、UVの吸収曲線(図2)、IRの吸収値(表1)共にインジゴの値よりも短波長(高振動数)側に現れているが、後で述べるシス体ほど大きな変化ではない。置換基カルボニルによる共鳴よりもインジゴの共鳴が支配的であると考えられる。



式6 N-アシル化インジゴのアミド型共鳴

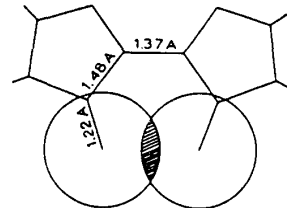


図4 シス-インジゴにおけるカルボニル基の模式図

表1 インジゴ誘導体の赤外線吸収値(cm⁻¹)

Substituent	Dye carbonyl	Acyl carbonyl
None	1616,1631	-
trans-N,N'-diacetyl	1689	1710
cis-N,N'-diacetyl	1736	1710

一方、シス体ではインジゴ母体の2つのカルボニル基のO原子が重なり、静電的反発が生じ、非同一平面性をとること(図4)、そしてアシル基の影響もあってインジゴの共鳴は非常に弱まる。この時アシル基のカルボニルによるアミド型共鳴は影響を受けていない(表1)。シス体の色にはアミド型共鳴が大きく貢献している。

以上、アセチル化インジゴについて述べたが、我々は現在さらに様々な置換基の導入を行い、光異性化反応への応用を検討しているところである。

<参考文献>

- 1) 藤島昭, 相澤益男: 光のはなしⅡ, 技報堂出版 (1986)
- 2) 堀江一之, 牛木秀治: 光機能分子の科学, 第2章, 講談社サイエンスフィク (1992)
- 3) 高分子学会編: 高分子の物性(2), 共立出版 (1998)
- 4) G.M.Wyman, A.F.Zenhausen: J.Org.Chem., 30, 2348 (1965)
- 5) W.R.Brode, E.G.Pearson, G.M.Wyman: J.Am.Chem.Soc., 76, 1034 (1954)
- 6) 東京化学同人: 化学大辞典 (1989)
- 7) 松岡賢: 色素の化学と応用, 大日本図書 (1994)
- 8) 西久夫, 北原清志: 続色素の化学 色素の機能性, 共立出版 (1992)