

フルギド誘導体のフォトクロミズムとその応用に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 友田, 昭彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1257

氏名・(本籍)	友 田 昭 彦 (静岡県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博乙第 49 号
学位授与の日付	平成 5 年 6 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	フルギド誘導体のフォトクロミズムとその応用に関する 研究

論文審査委員	(委員長)			
	教授	長 村 利 彦		
	教授	横 井 弘	教授	畑 中 義 式
	教授	稲 垣 訓 宏	助教授	松 島 良 華

論 文 内 容 の 要 旨

有機フォトクロミック材料は光または熱により可逆的に色が変わる材料であり分子レベルで変化がおこることから高速応答性や高密度化を目指す書換え型光記録媒体に適した材料であることが認識されつつある。しかしながら、従来より知られた有機フォトクロミック化合物ではその特性は不十分であり、さらに多くの改良が必要である。

課題としては①半導体レーザ発振波長適合性、②記録の保存安定性、③発消色繰り返し耐久性、④高感度、⑤高速応答性、⑥高分子媒体相溶性、⑦非破壊読み出し性などが主にあげられる。

1970年代、イギリスのHellerは古くより知られたフルギド誘導体を系統的に研究し、これに熱的な安定性を付与することが可能であることを示した(例えばフリルフルギド)。この事実は重要な課題と考えられていた②の保存安定性を解決するものとして大いに注目を浴び、そして有機フォトクロミック材料の潜在的な可能性を見直す契機となった。

本研究においてはこのフルギド誘導体をフォトクロミック化合物として取り上げ②を含む様々な課題の解決に取り組むこととした。したがって、研究の目的を以下のように設定した。

(1) 種々のフルギド誘導体を合成して、分子構造とフォトクロミズム特性との相関性を調べ、(2) より優れた機能を持つと予想される誘導体を新規に合成する。さらに(3) 特性を実用的な記録媒体としての見地から評価し、そのレベルを把握する。

まず、フルギド誘導体として主にヘテロ環部分を化学修飾した27種(うち新規化合物22種)を合成し、合成方法と収率等についても検討した。次いで、これらのフルギドのフォトクロミズム特性の検

討を行った。

(吸収スペクトル特性)

合成されたフルギド誘導体はそのすべてがフォトクロミズムを示し、着色状態の吸収特性は構造により大きく変化し、近赤外域に感受性を有するものもいくつか得られた。例えばp-ジエチルアミノスチリル基などの強い電子供与性基をヘテロ環あるいはベンゼン環部分に導入することにより半導体レーザ発振波長に感受性を得ることができ、さらに吸収強度の著しい増大も確認された。一般に着色体の吸収スペクトルは分子内電荷移動型の遷移を反映してヘテロ環あるいはベンゼン環の電子供与性や溶媒の極性が増すにつれて深色シフトした。また媒体が希薄溶液かポリマー薄膜かによっても違いが見られた。

(光応答性)

光応答性の比較のため希薄溶液中での発色および消色反応量子収率をそれぞれ測定した。その結果、ヘテロ環の電子供与性が高まると発色量子収率は増大し、その一方で消色量子収率は減少した。逆に電子受容性の高まりは発色量子収率を減少させ、消色量子収率を増大させる傾向を示した。これは従来フルギドの光反応性が主に立体的な因子に左右されると考えられていたのに対し、電子的な効果も大きいことを示す新しい事実として注目される。またフルギド構造中ベンゼン環部分に2つのp-ジエチルアミノスチリル基を導入することにより発色量子収率は0.65となりフルギド誘導体としては記録的な高い値を示した。

(保存安定性)

PMMA薄膜中で種々のヘテロ環型フルギドの着色体の保存安定性を比較したところ、ヘテロ環構造によって熱的安定性が大きく変化することが明かとなった。そしてフリルフルギドが熱安定性に乏しく、実用に供するためにはさらに改良が必要であることが示された。環構造をオキサゾール、チアゾール環に置き換えたフルギドでは特に熱的安定性に優れ、80℃で10日間加熱しても95%以上のフォトクロミズム機能を保持することがわかった。フルギド以外ではジアリールエテンがこれに匹敵する性能を有するのみである。

そして、これらの事実からヘテロ環の化学的安定性の向上が酸化や分子間付加等の副反応を抑制し熱安定性の改善に効果があるものと考えた。

(発消色繰り返し耐久性)

オキサゾールやインドール環構造を有するフルギドは従来型のフリルフルギドと比較して35倍の耐久性を示した。またPMMA薄膜中では希薄溶液中と比較して繰り返し耐久性の低下が確認されたがニッケルジチオフェノレート錯体を添加することにより改善されることが示された。

そしてこれらの検討結果から総合的に優れていると判断されたオキサゾールフルギド誘導体を用いて光記録媒体としての評価を実用的な観点から行った。

(光ディスク記録媒体としての評価)

得られたフルギドをPMMAに溶解し、スピンコート法によりディスク上にフルギド薄膜を形成し動的記録評価(アルゴンイオンレーザ)を行った。10wt%のフルギド濃度で作成されたディスクの全面

を発色させ、その上からスポット状に消色させることにより記録を行った。そして49dBという良好な再生信号CNRが得られ、さらに可逆的に記録、再生そして消去を行うことができることが初めて示された。また高い再生信号CNR値を得るためには高いモル吸光係数をフルギド分子が有していることが望ましく、また記録に必要とされるパワーは、ほぼフルギド消色反応量子収率に依存していることが示された。

(ホログラム記録への応用)

記録媒体への応用の試みの一つとしてフルギドPMMA薄膜上へのホログラム記録を行った。そして、このフルギド薄膜がホログラム性能値として回折効率約1%、S/N比45dBを有していることが示された。

論文審査結果の要旨

本論文は、有機フォトクロミック材料であるフルギド誘導体の合成、光応答性及び光ディスク特性評価を行ない書き換え型光記録媒体への応用を目指したものである。

第1章は研究の背景として、フォトクロミズムの歴史と代表的化合物の特性を述べ本研究の目的を示した。

第2章では、吸収スペクトルの長波長化を主に目指して新規化合物22種を含む27種のフルギド誘導体の合成を行ない、導入する置換基の特性と反応性を関係、触媒の選択による反応収率改善の方策などを述べている。

第3章では吸収スペクトルと光応答性（紫外と可視光照射による着色と消色）について述べている。フルギドヘテロ環の置換基の電子供与性の増加に伴い長波長化と吸収強度が増加することを見出し、吸収が分子内電荷移動型遷移によることを明らかにした。従来、光反応量子収率はもっぱら置換基の立体効果に依存すると考えられていたが、ヘテロ環部分の電子的効果によっても大きく変化することを新たに見出した。電子供与性基を二つもつベンゼン環型フルギドが半導体レーザーの波長域まで長波長化し、これまでで最も高い着色量子収率を示した。

第4章では、実用的な観点から主としてポリ（メチルメタクリレート）薄膜中でのフルギド着色体の保存安定性を検討し、2分子環化付加などの不可逆的な劣化反応が退色に寄与していることを示した。ヘテロ環構造によりその制御ができることを見出し、オキサゾール環型フルギドで初めて実用レベルに近い熱安定性を実現した。

第5章では繰り返し耐久性を調べ、ヘテロ環構造、光反応量子収率、溶存酸素が影響することを明らかにした。

第6章では、光ディスクを実際に作成し光記録及び読みだし特性を評価している。着色体の吸収強度の大きいオキサゾール環型フルギドなどを用いたディスクでアルゴンレーザーによる動的記録を行ない良好な再生信号を得、さらに可逆的に記録、消去が行なえることを初めて示し、光磁気型と同程度の記録密度を達成した。さらに高密度化や性能向上のためには量子収率の向上と高いモル吸光係数が必要であるなど、光記録媒体として今後のフルギド誘導体材料設計の具体的な指針を与えた。

化学構造変化を伴うフォトクロミック反応は、屈折率変化もおこすことが知られており、可逆的ホログラムメモリーとして期待されているが熱安定なフォトクロミック化合物での例はなかった。第7章では、ポリマー分散フルギドによるホログラム記録を試み、アルゴンレーザーにより画像記録を行なった。スピロベンゾピランなどの他のフォトクロミック材料よりも良好な性能を得た。

第8章は結論で、総括及び展望を述べている。

新規化合物の合成から光ディスク特性まで調べた本研究の成果は、次世代の光記録材料及びシステムに関して重要な知見を与えるものであり、本論文は博士（工学）の学位を授与するに十分な内容であることを認める。