光記録材料としてのホトクロミックなフルギド類

——新しい非破壊読み出し法の提案——

(1992年5月20日受理)

横 山 泰・栗田雄喜生*

フルギドとは、少なくとも一つの芳香環を置換基として有するビスメチレン無水コハク酸の総称である。紫外光によって環化着色し、可視光によって開環消色する。置換基を工夫することによって、熱による開環、閉環反応を抑えることができる。

フルギドを書き換え可能な光記録材料に使うために必要ないくつかの条件のうち、反応の高速性と環化体の吸収極大の長波長化を、フルギド分子の立体的および電子的要因を利用して達成することができた。さらに、最も長波長に吸収をもつ(5-ジメチルアミノインドリル)フルギドとトリクロロ酢酸の酸塩基平衡を利用した、光記録材料への応用において必要不可欠である非破壊読み出しの新しい方法を発見した。すなわち、半導体レーザーの発光波長 780 nm に吸収のある(5-ジメチルアミノインドリル)フルギドの環化体は 554 nm 光照射によって開環体にもどらないが、半導体レーザーの発光波長域に吸収のないプロトン付加体はもどる。したがって、少量の酸を含む(5-ジメチルアミノインドリル)フルギドの系は、780 nm 光を読み出しに、554 nm 光を消去に、紫外光を書き込みに用いる、非破壊読み出しの系となる。

1 はじめに

ホトクロミズムとは、光によって色が可逆的に変化する現象であり、そのような性質をもつ物質をホトクロミック物質という。分子が二つの状態(異性体)をとり、その一方がある波長の光を吸収して、異なった色をもったもう一方の状態(異性体)に変わり、後者は別の光を吸収して元にもどる。二つの状態が熱的に安定であって、室温・暗所で他方に変化しなければ、二つの色(状態)をコンピューターの二値情報に対応させ、二種類の光を使って二値情報の書き込み・読み出し・消去をすることができる。すなわち、書き換え可能な光記録が実現する。熱的に安定なホトク

ロミック化合物として最初に報告されたのは、Heller が合成したフリルフルギド(1), 2-[1-(2,5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-イソプロピリデン無水コハク酸である¹⁾。それ以来光記録への応用をめざして有機ホトクロミック化合物の研究が盛んになった。

フルギド(1)は、三つの状態(異性体)EとZ(無色開環体)およびC(赤色閉環体)をとり、紫外光によりE⇌Z, E→Cの変換をし、可視光によりC→Eの変換をする。変換の光効率すなわち量子収率は図に示すようになりかなり大きい。しかし光メモリー材料としてはこのフルギドはまだ完全なものではない。著者らはこのフルギドを改良してより高性能のホトクロミック材料を開発するための研究をしてきて、いくつかの新しい知見を得た^{2~7)}。その一部はすでに総説にまとめたので^{8,9)}、ここではその後の研究

- 1) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, **1981**, 202.
- 2) Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, Y. Kurita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1049.
- 3) Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita, *Chem. Lett.*, **1990**, 263.
- 4) Y. Yokoyama, H. Hayata, H. Ito, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1607(1990).
- 5) S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 553(1990).
- 6) Y. Yokoyama, T. Tanaka, T. Yamane, Y. Kurita, *Chem. Lett.*, **1991**, 1125.
- 7) Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1722.

を中心として、次の点について報告する。(1) 光反応の速度と量子収率、(2) 量子収率に対する置換基の立体効果、(3) 量子収率に対する照射波長および温度の効果、(4) 閉環着色体の吸収の長波長化、(5) 酸によるホトクロミック変化の制御、(6) 酸無水物部のホトクロミズムにおける役割。このうち、(1) と (2) は書き込み・読み出しが速く光効率の高い材料をめざした研究、(3) と (5) は非破壊読み出しをめざした研究、(4) は半導体レーザー光に対応するための研究、(6) はフルギドの応用分野を広げるための研究である。ここで報告するフルギドの構造を図に示す。これらの化合物の合成法は、すでに詳しく報告した⁸⁾。

フルギド全般の最近の研究については Heller らの総説¹⁰⁾、ホトクロミック光機能材料全般については入江の総説¹¹⁾、ホトクロミック全般の最近の研究については Durr らの成書¹²⁾がある。

2 光変化の速度と量子収率

一般に、ホトクロミズムを理解するためにもそれを利用した光記録材料を設計するためにも、その光反応の速度と量子収率を知る必要がある。著者らはフルギドについて、閃光照射によって光反応速度を求め、定常光照射によって量子収率を求めた。

2.1 閃光照射による光反応速度の測定

ホトクロミック変化をする二つの状態(異性体)を A, B とする。A の基底状態が閃光を吸収して励起状態 A* になり、これが

Fig. 1 Rise curve of normalized absorbance of 4C in poly(methyl methacrylate) film at 500 nm when 4E is excited by a 355 nm pulse with 22 ps fwhm

Solid curve is a simulated one where conversion time from 4E to 4C is taken to be 10 ps

変化してBになるか、蛍光を放出しあるいは非放射遷移を起こして基底状態のAにもどるとする。それぞれの一次反応速度定数を k^*_{AB} , k^*_{AF} , k^*_{AI} とすると、Bの濃度 [B] およびAの蛍光強度 I_F の時間変化は次のようになる。

$$[B] = [A^*]_0 \{1 - \exp(-k^*t)\} k^*_{AB}/k^* \quad (1)$$

$$I_F = I_{F0} \exp(-k^*t) \quad (2)$$

ここで、

$$k^* = k^*_{AB} + k^*_{AF} + k^*_{AI} \quad (3)$$

である。Aの蛍光強度あるいはBの濃度の時間変化から、閃光の時間幅を考えたデコンボリューション処置をして、速度定数 k^* あるいは励起状態の平均寿命 τ (k^* の逆数) を求める。

E-Z 光異性化を起こさないフルギド(4)について、光閉環着色の速度を測定した⁶⁾。フルギド(4)のE-体を含むPMMAフィルムに355 nmレーザー光を照射したあとのC-体による吸収強度の時間変化を図1に示す。この時間変化から求めたE-体の励起状態の平均寿命は10 psであった。PMMAとは極性が異なるポリスチレンあるいはニトロセルロースを媒体に用いた場合にも、平均寿命は10 psであった。この種のポリマーにおいては、光閉環速度は、ポリマー媒体の性質によらないと思われる。フルギドは光着色が極めて速く、後に述べるように光変換効率が高いので、高速光記録材料に適している。フルギドの光閉環の速度は測られていない。

フルギド(4)を含むPMMAフィルムの発光を観察した。E-体からの発光はなかったがC-体は低温で蛍光を示した。その時間応答から求めたC-体の励起状態の平均寿命は4.2 Kで1 nsであった^{13,14)}。

13) 武田 淳, 長瀬則和, 栗田 進, 横山 泰, 栗田雄喜生, 久我隆弘, 松岡正浩, 五神 真, 日本物理学会1991春の分科会講演予稿集第2分冊, p.324(1991).

14) J. Takeda, N. Nakayama, N. Nagase, T. Tayu, K. Kainuma, S. Kurita, Y. Yokoyama, Y. Kurita, Chem. Phys. Lett., 印刷中.

8) 横山 泰, 栗田雄喜生, 有合化, 49, 364(1991).

9) 横山 泰, 栗田雄喜生, 染料と薬品, 37, 143(1992).

10) J. Whittall, "Photochromism: Molecules and Systems" ed by H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990) p. 467.

11) 高分子学会編, 入江正浩, "光機能材料", 共立出版(1991) p. 411.

12) "Photochromism: Molecules and Systems" ed by H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990).

以上の実験結果を説明するために、図2の定性的ポテンシャル曲線を提案した^{4,5)}。このポテンシャル曲線は、光変換の量子収率に対する置換基・媒体・照射波長・温度の影響のかんりの部分の説明に役立った。説明の大筋をまとめると次のようになる。「光閉環は $E \rightarrow E^* \rightarrow D^* \rightarrow D \rightarrow C$ と進む。この過程は活性化エネルギーを必要としないので変化が速く、媒体・環境の影響を受けにくい、すなわち温度、照射波長の影響を受けない。 E^* は不安定状態であるので蛍光をださない。一方、開環消色反応は $C \rightarrow C^* \rightarrow B^* \rightarrow D^* \rightarrow D \rightarrow E$ と進む。この過程はポテンシャルの山 B^* を越すために活性化エネルギーを必要とし、変化が遅く、その速度（あるいは量子収率）は温度および励起波長に依存する。 C^* は準安定状態で寿命が長いので、媒体の影響を受けやすく、蛍光をだすこと

Fig. 2 Qualitative diagram of the potential energy curves of fulgides

ができる。閉環および開環の量子収率は主に D^* と TS^* の相対位置で決まる。」

2.2 定常光照射による量子収率の測定

量子収率とは、吸収した光子数に対する反応した分子数の比である。一定時間定常光を照射した試料を分析（HPLC, NMR あるいは可視紫外吸収スペクトル）して反応した分子数を求める。一方、照射光強度と試料の吸光度から、吸収した光子数を求める。両者の比として量子収率を計算する。量子収率の決定法の詳細は文献に譲り⁸⁾、ここでは一例を図3に示す。

3 フリルフルギド

フルギドの中で、フリルフルギドは熱的に安定であり光変化効率が非常に高いので詳しく研究されている。著者らは、異なった置換基をもったフリルフルギドを合成し、光化学変化の量子収率を研究した。

3.1 量子収率に対する置換基の立体効果

8種のジメチルフリルフルギドの量子収率に対する置換基 R^1 と R^2 の影響を調べた^{2,9)}。

R^2 がイソプロピリデン (IPD) の場合、 R^1 が H, Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr とかさ高くなると、*E-Z* 異性化の量子収率は減少、閉環量子収率は増加したが、開環量子収率はほぼ一定であった。H の場合は、閉環反応は起こらず、*E-Z* 異性化のみが起こる。*i*-Pr の場合には、*E-Z* 異性化は起こらず、閉環の量子収率は 0.58 (トルエン)、0.63 (クロロホルム) であり、この値はフルギド類の着色の量子収率としては最大のものである。他方、 R^2 を IPD から 7-ノルボルニリデン (NBD)、2-アダマンチリデン (ADD) とかさ高くすると、閉環量子収率は少し (0.05) 減少するだけである。開環量子収率は、IPD を NBD に置きかえると少し大きくなるが、ADD にすると 4 倍になる。

かさ高い置換基 R^1 は閉環量子収率を増大するが、開環量子収率にはほとんど影響しない。かさ高い置換基 R^2 は逆に後者を増

Fig. 3 (a) UV-Vis spectral change of fulgide 10 E in toluene upon irradiation of 403 nm light
(b) Concentration of fulgide 10 in toluene vs. irradiation time (403 nm).
Dots : experimental. Lines : calculated

I_0 : $3.98 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
 ϵ_E : $5910 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$
 ϵ_C : $1730 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$
 C_{E0} : $0.836 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
 C_{C0} : 0 mol dm^{-3}
 Φ_{EC} : 0.14
 Φ_{CE} : 0.12

Fig. 4 Quantum yields of the photoreactions *vs.* steric substituent constant Ω_s of the substituent R^1 of furylfulgides

Table 1 Quantum yields of furylfulgides in toluene and thienylfulgides in dichloromethane

Furylfulgides	1(Me-IPD)	4(<i>i</i> -Pr-IPD)	8(<i>i</i> -Pr-ADD)
ϕ_{EC} (366 nm)	0.18	0.58	0.51
ϕ_{CE} (366 nm)	0.00	0.00	0.28
(492 nm)	0.048	0.043	0.26
ϕ_{EZ} (366 nm)	0.13	0.00	0.019
ϕ_{ZE} (366 nm)	0.11	—	0.055
Thienylfulgides ^{a)}	18(Me-IPD)	19(<i>i</i> -Pr-IPD)	20(<i>i</i> -Pr-ADD)
ϕ_{EC} (366 nm)	0.13	0.54	0.28
ϕ_{CE} (366 nm)	0.08	0.10	0.31
(546 nm)	0.01	0.10	0.30
ϕ_{EZ} (366 nm)	—	0.015	0.058
ϕ_{ZE} (366 nm)	—	0.030	0.031

a) Ref. 16.

Table 2 Quantum yields of indolylfulgides in toluene

R^1	R^2	ϕ_{EC} (403 nm)	ϕ_{CE} (403 nm)	ϕ_{CE} (608 nm)
9 Me	IPD	0.040	0.067	0.051
10 <i>n</i> -Pr	IPD	0.14	0.12	0.049
11 <i>i</i> -Pr	IPD	0.23	0.31	0.054
12 Me	ADD	0.011	0.19	0.83
13 <i>n</i> -Pr	ADD	0.054	0.22	0.33
14 <i>i</i> -Pr	ADD	0.066	0.91	0.42

大するが、前者にはほとんど影響しない。両置換基の影響がほぼ独立であることが、図4のほぼ平行な二対の直線存在からわかる。図の横軸は、 R^1 のかさ高さの定量的尺度の一つである立体的置換基定数 Ω_s である¹⁵⁾。

i-Pr基とADD基をもつフリルフルギド(8)は、着色の量子収率が0.51、消色の量子収率が0.26であり、Hellerのフルギド(1)にくらべ、往復ともに数倍の光変換効率をもつ。

チエニルフルギドにおいても、フリルフルギドとほぼ同様の置換基効果がみられた¹⁶⁾(表1)。この場合にADDは、開環量子収

率を増大するが同時に閉環量子収率を減少させてしまう。インドリルフルギドにおいても、かさ高い置換基の効果がみられたが、 R^1 と R^2 の効果は独立でなく両者が閉環にも開環にも影響した(表2)。置換基 R^1 と R^2 は各種フルギドの開環と閉環の量子収率に著しい影響を与える。しかしその吸収波長にはあまり影響しないことがわかった。この知見は、フルギド系の光記録材料を設計するときに利用できる。

開環に際して切れる炭素-炭素結合(C_a-C_b と称する)に隣接した R^2 がかさ高くなると開環の量子収率が增大することは、C-体における R^2 と複素環および C_a 上のメチル基との立体反発によって説明することができる。しかし、 C_a-C_b 結合から離れた位置にある R^1 が開環量子収率を著しく変えることは理解しにくく、その満足な説明はまだない。Ilgeは、E-体の励起状態における C_a と C_b 原子の π 自由原子価の和が開環量子収率を決めるとすると、この傾向を説明できると報告したが、説明の筋道は明確でない¹⁷⁾。著者らは、E-体の基底状態における回転配座異性体の分布による説明を試み、量子収率の増加分の一部を説明することができた¹⁸⁾。吉岡は、E-体の*ab initio*分子軌道法計算を実行し

15) T. Komatsuzaki, I. Akai, K. Sakakibara, M. Hirota, *Tetrahedron*, **48**, 1539(1992).

16) K. Ulrich, H. Port, H. C. Wolf, J. Wonner, F. Efenberger, H.-D. Ilge, *Chem. Phys.*, **154**, 311(1991).

17) H.-D. Ilge, R. Colditz, *J. Mol. Struct.*, **218**, 39 (1990).

18) 横山弥生, 岩井 武, 横山 泰, 栗田雄喜生, 日本化学会第63春季年会講演予稿集, p.2196 (1992).

Fig. 5 Bleaching quantum yield vs. irradiated wavelength of C-form of furylfulgides

Curves are the shape of absorption spectra of C-form furylfulgides

て、1にくらべると4は、基底状態における C_a - C_b の間隔が短く、LUMO においては C_a と C_b の中間にある電子の存在確率が大きいことを示した¹⁹⁾。著者らはX線結晶解析によって1と4の分子構造を決めたが、 C_a と C_b の距離は、1では3.438 Å、4では3.441 Åであり、環化の難易に関連させることはできなかった²⁰⁾。

3.2 量子収率に対する照射波長と温度の効果

フルギドの開環の量子収率、 E - Z 異性化の量子収率は温度にも照射波長にもあまり依存しない。しかし、開環の量子収率は波長にも温度にも依存する。

フルギド(1)の開環の量子収率に照射波長依存性があることを Heller が報告した²¹⁾。著者らは、トルエン中のフルギド(1)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)について、開環量子収率の照射波長依存性を測定した²²⁾(図5)。長波長になるほど量子収率が減少したが、ゼロにはならなかった。(可視部吸収帯内で量子収率がゼロになる波長があれば、その光を読み出し専用に使った非破壊読み出しが可能になる)。図に示していない366 nmにおける開環量子収率は、1、4、6では0であったが、5では0.01、7では0.06、8では0.28であった。

光開環反応の照射波長依存性は、いくつかのホトクロミック化合物について報告があるが、満足な説明はない^{12,23)}。一般に振動緩和は化学反応よりも速いので、電子的励起状態の高い振動状態まで励起されても、振動緩和したあとで振動基底状態から化学反応が起こる。そうであれば、量子収率の照射波長依存性はないはずである。Peters は 2,3-ジフェニルオキシランの場合に²⁴⁾、Becker は 2,2-ジエチル-2*H*-クロメンの場合に²⁵⁾、電子的励起

状態の振動励起状態からも開環反応が起こるとして実験結果を説明している。フルギドの場合の照射波長依存性が、異なった量子収率をもつ複数の吸収帯の重なりが存在するためか、電子的励起状態の振動励起状態からも開環反応が起こるためかは、まだわかっていない。

フルギド(4)あるいは(8)の開環量子収率の温度依存性を調べた²⁶⁾。それらを含む PMMA フィルムに紫外光を十分に照射してフルギドをすべて C-体にし、次に可視光を照射してから可視域の吸光度を測定し、開環体への変換の割合を求めた。十分に可視光を照射すると、4は200 K 以上で、8は250 K 以上で、完全に開環体にもどるが、それよりも低温では回復割合が低下し、100 K で4は約20%、8は約60%回復しただけである。ポリマー中のフルギド分子のミクロ環境は一樣でないので光開環の量子収率は分子ごとに異なるに違いない。簡単のために、分子を2種類に分け、一方はまったく光開環しないと仮定して、他方の開環量子収率を求めた。その対数と $1/T$ はきれいな直線関係になったので、量子収率が Arrhenius 型温度依存性に従うと仮定して見掛けの活性化エネルギー E_a を求めた(表3)。照射波長が長くなるほど、量子収率は減少し活性化エネルギーは増大した。4に比べて8の方が活性化エネルギーが小さく、照射波長依存性が低い。8は開環体の立体ひずみが多いので図2の山 B^* が低くなるとすれば、この事実を説明することができる。以上の実験と考察の詳細は別に発表する。

表3には、他の研究者による開環反応の活性化エネルギーの値

Table 3 Arrhenius activation energy of bleaching quantum yield

Fulgides	Matrix	Temp/K	$E_a/\text{cm}^{-1}(\lambda/\text{nm})$	
1	PMMA	303-353	722(500)	a)
4	PMMA	100-350	240(426) 520(546)	b)
7	Toluene	294-355	300(426) 340(546)	c)
8	PMMA	100-350	200(426) 230(546)	b)
18	PS	100-300	50(546)	d)
21	Toluene	294-356	385(426) 580(546)	c)

a) Ref. 27, b) Ref. 26, c) Ref. 21, d) Ref. 28.

26) 中山徳夫, 栗田 進, 武田 淳, 田中達夫, 横山 泰, 栗田雄喜生, 日本物理学会 1989 秋の分科会予稿集第2分冊, p.327(1989).

19) 吉岡泰規, 日本化学会第 63 春季年会講演予稿集, p.2199 (1992).

20) 岩井 武, 小川桂一郎, 吉岡泰規, 横山 泰, 栗田雄喜生, 日本化学会第61春季年会講演予稿集, p.2111(1991).

21) H. G. Heller, "Fine Chemicals for Electronic Industry", ed by P. Bamfield, Roy. Soc. Chem., London (1986), p. 120.

22) 栗田雄喜生, 第22回中部化学関係学協会支部連合秋季大会特別討論会(三重大学)講演予稿集, p.356(1991).

23) M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **53**, 803(1988).

24) L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8077(1984).

25) R. S. Becker, E. Dolan, D. E. Balke, *J. Chem. Phys.*, **50**, 239(1969).

も示してある。溶液の場合は測定温度範囲が狭いので、活性化エネルギーの算出に $E_a = RT^2(d\phi/dT)/\phi$ を用いた。ここに示した測定値の範囲では、照射波長が増大して励起エネルギーが減少すると大きい活性化エネルギーを必要とし、波長依存性の小さいものは活性化エネルギーが小さい。量子収率の温度および照射波長依存性は、非破壊読み出し方式を実現するために利用できる。温度あるいは照射波長依存性の著しい材料を用いて、高温あるいは短波長で書き込みと消去をし低温あるいは長波長で非破壊的に読み出しをするのである。

4 インドリルフルギド類

4.1 環化体の吸収の長波長化

フリル基を有するフルギドの環化体は 500 nm 付近に吸収極大をもち、赤色に着色している。しかし、半導体レーザー (AlGaAs) の発光波長である約 780 nm 付近には吸収をもたない。したがって、フリルフルギドを光記録材料として用いようとしても現在汎用されている半導体レーザーを書き込み、読み出しなどに使うことはできない。そこで、フルギドの環化体の吸収を長波長化することをめざした。現在 670 nm の半導体レーザーが上市され始めており、490 nm や 520 nm の半導体レーザーの発光が報告されているが、研究開始当時、短波長半導体レーザーの安定した製品が安価に供給されるのは先のことと考え、780 nm に吸収をもたせることを開発の目安とした。

フルギドの環化体の可視部の吸収は $\pi\pi^*$ 励起の吸収帯であると報告されている²⁹⁾。したがって、励起に際しては電子は芳香環から酸無水物部のカルボニルの方向に流れる。そこで、芳香環の電子供与性を大きくすれば、励起に要するエネルギーは小さくなり、吸収は長波長化することが予想される。著者らは、フリルフルギドのフランをインドールにかえた **9** を合成した。なお、**9** はヤマハのグループも合成している³⁰⁾。

トルエン中、**9** に 403 nm 光を照射すると環化体が生成する。環化体は 584 nm に吸収極大をもっていて、フリルフルギドと比べると 90 nm 程度長波長化しているが、吸収端は 700 nm 程度までしか伸びていない。インドール環の電子供与性をさらに増加させるために、インドール環に電子供与性置換基をつけることを考えた。

インドール環のどの位置にどのような置換基をつけたらいいかを知るために、PPP-CI 法³¹⁾によって吸収極大波長の予測をした。インドールの 5-位に電子供与基をつけると最も長波長化するであろうことが予測されたので、メチルチオ、メトキシ、ジメチルアミノ基をもつものを合成した。合成したこれらのインドリルフルギドの光化学的性質を表 4 に示す⁶⁾。

5-位に電子供与基をもつインドリルフルギドは吸収極大波長が

Table 4 Absorption maxima of C-form and quantum yields of (5-substituted indolyl)fulgides

	X	$\lambda_{max}(C)/nm^{a)}$	$\phi_{EC}(403)$	$\phi_{OE}(403)$	$\phi_{CE}(608)$
9	H	584(614)	0.040	0.067	0.051
15	MeS	600(650)	0.028	0.027	0.011
16	MeO	625(634)	0.024	0.024	0.012
17	Me ₂ N	673(703)	0.015	0.001	0.00004

a) Values in parentheses are those estimated by PPP-CI calculations.

大幅に長波長化しており、トルエン中でいずれも 780 nm に吸収をもっている。特に、ジメチルアミノ基をもつ **17** は 673 nm に吸収極大があり、これはこれまで知られているフルギドの中では最も長波長に環化体の吸収極大がある化合物である。

インドール環の 5-位に電子供与性の置換基をつけた結果、所期の目的どおり環化体の吸収を長波長化することはできたが、予想できなかった困ったことがおきた。すなわち、着色反応、消色反応とも量子収率が小さくなり、特に、**17** の着色体の開環の量子収率はほぼ 0 になった。すなわち、**17** は紫外光によって環化着色するが、可視光を照射しても消色しない化合物である。電子供与基の導入によって、環化体の励起状態の電子状態が開環しにくくなっていると考えられるが、理由はよくわからない。

4.2 (5-ジメチルアミノインドリル)フルギド (**17**): 非破壊読み出し

前項で、**17** はホトクロミック性を失ったことを述べた。すなわち、**17 E** は 403 nm 光照射で環化体 **17 C** になるが、**17 C** は可視部の吸収帯への光照射で **17 E** にもどらない。この性質は、記録の消去ができないということであり、書き換えのできるフォトンモードの光記録材料に使う上では致命的である。しかし、発想を転換すると、環化体が可視光で開環消色しないということは、環化体の吸収の有無を調べる (記録を読み出す) ために可視光を照射しても、吸収が減らない (記録が失われない) ということである。一般に光反応にはしきい値がなく、照射された光量に比例して反応が起きる。したがって、通常のホトクロミックな化合物を光記録材料に用いた場合を考えると、吸収の有無を調べるために光をあてるとそのたびに少しずつ記録が失われてゆくことになり、何か特別の工夫をしない限り記録が破壊されてしまう。ところが **17** では、書き込みと非破壊読み出しの機能はすでにもっている、何らかの工夫をして C-体から E-体へもどすことができれば、非破壊読み出しの機能をもったホトクロミックな系が構築できることになる。

前節で述べたように、電子供与性の置換基をもたないインドリルフルギド (**9**) はホトクロミックであるが、強力な電子供与基であるジメチルアミノ基が存在すると開環消色しなくなり、同時に、環化体の吸収極大が長波長化する。したがって、ジメチルアミノ基の窒素上の非共有電子対の存在が原因でこのような現象がおきるのであると考えた。もし酸を共存させてこの非共有電子対をつぶすと、ジメチルアミノ基の電子供与性が失われ、その結果次の二つのことが起きると予想される。①環化体の吸収の短波長化、②環化体が可視光照射によって開環するようになる。

17 の環化体のトルエン溶液に、大過剰のトリクロロ酢酸を加えると、吸収スペクトルは図 6 (a) の **17 C** のものから (b)

- 27) 村上慎一, 筒井哲夫, 田中隆一, 斎藤省吾, 日化, 1985, 1598.
- 28) K. Ulrich, H. Port, P. Bauerle, *Chem. Phys. Lett.*, 155, 437(1989).
- 29) 吉岡泰規, 有機エレクトロニクス材料研究会, 第31回研究会講演予稿集, p.6(1986).
- 30) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3569(1988).
- 31) 木原 寛, 時田澄男, "PPP-PC (機能性色素の分子設計)", 丸善 (1989).

Fig. 6

- (a) Absorption spectra of **17C** (—) and **17E** (---) in toluene (both $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)
 (b) Absorption spectra of **17CH** (—) and **17EH** (---) in toluene (both $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ with $1.52 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ trichloroacetic acid)
 (c) Absorption spectral change of **17C**-trichloroacetic acid mixture in toluene. **17C**: $0.44 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, trichloroacetic acid: $0.62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Irradiation: 554 nm light from 500 W xenon lamp. Irradiation time/min: 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 14, 18, 23, 28, 35, 46, 56, 71, 100, 150 (photostationary state)

Table 5 Absorption maxima, absorption at 780 nm, and quantum yields of (5-dimethylaminoindolyl)fulgide and its protonated species

	$\lambda_{\text{max}}(\text{E})(\epsilon_{\text{max}})^a$	$\lambda_{\text{max}}(\text{C})(\epsilon_{\text{max}})^a$	$\phi_{\text{EC}}(403)$	$\phi_{\text{CE}}(403)$	$\phi_{\text{CE}}(\text{vis})^b$	$\epsilon_{780}(\text{C})$
17	404(8040)	673(6200)	0.015	0.001	0.00004(608)	2780
17H	370(8730)	554(6790)	0.026	0.2	0.1 (554)	0

a) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, $\epsilon_{\text{max}}/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

b) Values in parentheses are the irradiated light wavelength λ/nm .

の **17CH** のもののよう吸収極大が約 120 nm 短波長化した。H-NMR で、ジメチルアミノ基のメチル基だけが大きく低磁場シフト (2.89 ppm から 3.37 ppm) したことから、プロトンがジメチルアミノ基の窒素原子に付加したことがわかった。この発色種 (**17CH**) は **17C** とは異なり、半導体レーザーの発光波長 780 nm に吸収をもたない。この溶液に 554 nm の光を照射したところ、可視部の吸収は消失し、**17E** (図 6 (a)) より短波長に吸収極大のある吸収スペクトル **17EH** (図 6 (b)) を与えた。この溶液に 403 nm の光を照射すると、再び **17CH** が生成した。このように、トリクロロ酢酸を添加することによって **17** はホトクロミックな性質を回復した。これらのホトクロミック種の光化学的性質を表 5 に示す。

水溶液中では、プロトン酸とアミンの様な塩基とは水素結合を通してマイクロ秒のオーダーのプロトン交換反応を行い、非平衡の状態からはすばやく平衡状態に達する。非プロトン性有機溶媒中では水素結合のネットがないので、プロトン交換の速度は水溶液中より小さいと考えられる。もし、**17C** に少量の酸を加えてから 554 nm の光を照射したらどうなるであろうか。**17C** は変化しないが、**17CH** は **17EH** になる。すると **17C** と **17CH** の平衡が崩れるので、**17C** から **17CH** が補給される。最終的には **17C** は **17CH** を経てすべて閉環消色するであろう。一方、780 nm の光では、**17C** は吸収はあるが反応せず、**17CH** は吸収がないの

で反応しない。また、**17E** も **17EH** も 403 nm の光で閉環着色する：このようなことが予想される。

17C のトルエン溶液に 1.4 当量のトリクロロ酢酸を加え、これに 554 nm の光を照射すると、図 6 (c) の様な経過をたどってほぼ完全に消色した。吸収が少し残るのは、**17E** が 554 nm の光でわずかに **17C** になるためである。生じた **17E/17EH** のトルエン溶液に 403 nm 光を照射すると、**17C/17CH** の平衡混合物が再生した。

この系は、非破壊読み出し機能をもった書き換えのできる光記録メディアの溶液モデルである (図 7)⁷⁾。すなわち、少量の酸を含むジメチルアミノインドリルフルギド **17E/17EH** の混合物の状態に対して 403 nm 光で書き込みをし、780 nm 光で記録を読み出し、554 nm 光で消去する。実際、この現象は PMMA フィルム中でも実現できた。詳細は他の機会に発表する。

4.3 フルギドにおける酸無水物部の役割

フルギドは、少なくとも一つの芳香環を有するビスメチレン無水コハク酸として定義される。その光環化の様式はヘキサトリエン-シクロヘキサジエンの変換と同様で、Woodward-Hoffmann 則に従う。酸無水物部の働きは、ヘキサトリエン部をできるだけ平面に保つことと、オレフィンとカルボニルの共役によって吸収極大を長波長化させ、吸光係数を増大させること、とされている。しかし、酸無水物は水、アルコールなどのプロトン性の溶媒

Fig. 7 Diagram of acid-base equilibrium-based four component-three state nondestructive readout concept

に対して弱く、開環してしまう。著者らは、酸無水物がジエステルにおきかわったインドリルフルギド誘導体 (22), およびケトエステルになったインドリルフルギド誘導体 (23) を合成したところ、どちらもホトクロミズムを示した。22, 23 とも、無色の開環体、着色した閉環体両方の吸収極大はインドリルフルギドと比べて短波長化し、環化の量子収率は低下、開環の量子収率は増大した。このように、フルギドがホトクロミズムを示すのに酸無水物のように環状構造をとってなくてもよいことがわかった^{32,33)}。このことは、フルギドの酸無水物部を他の機能性官能基におきえられる可能性が開けたことになり、光による構造変化によってその物性を制御できる分子素子への発展が期待される。22, 23 の合成および物性の詳細は他の機会に発表する。

32) 杉山和弘, 山田晋太郎, 横山 泰, 栗田雄喜生, 日本化学会第63春季年会講演予稿集, p.2198(1992).

33) 滝本 整, 横山 泰, 栗田雄喜生, 日本化学会第63春季年会講演予稿集, p.2198(1992).

5 お わ り に

Heller が有機化合物として初めて熱安定性ホトクロミック化合物であるフリルフルギド (1) を発表してから 10 年余りが過ぎた。その間, Heller らをはじめとして著者らや他の研究者, およびヤマハ, 鐘化など企業の研究によって, 1 に比較して, 量子収率の増大, 吸収極大の長波長化, 熱安定性および繰り返し耐久性の向上が報告された。また, 溶媒中, およびポリマー中でのフルギドの光反応が多くのグループによって研究され, フルギドのホトクロミズムと媒体の性質の関係が明らかにされてきた。一方, フルギドの光反応の素反応過程が研究され, 反応速度やエネルギー障壁の大きさが決定された。

著者らは, ホトクロミック化合物を書き換え可能な光記録材料に使うために不可欠の, 非破壊読み出しのできる系を見つけることができた。これらの知見の蓄積をもとにすれば, フルギドあるいは類縁の化合物を用いた, フォトンモードの書き換え可能な光記録媒体が実現できると期待している。

フルギドの閃光照射および量子収率に対する温度効果の研究は, 本学工学部の栗田 進教授のグループとの共同研究である。ここにその結果の一部を発表することを快諾して下さいたことに感謝致します。それ以外の, 本論文に記した我々の研究は, 共同研究者である多くの学生諸君の献身的な努力の賜である。ここに記して謝意を表します。この研究は, 文部省科学研究費 (62604548, 63604537, 01604542, 02640334, 03640443) および松嶺科学技術振興財団の援助を受けて行った。ここに感謝致します。

Special Articles on
Organic and Inorganic Optical Materials

Photochromic Fulgides Applicable to Optical Information Storage
—Discovery of New Nondestructive Readout Method—

Yasushi YOKOYAMA and Yukio KURITA*

*Department of Materials Science and Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Yokohama National University;
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240 Japan*

Fulgides are the compounds defined as 2,3-bismethylenesuccinic anhydrides with aromatic substituent(s) on the methylene carbon(s). Fulgides exhibit photochromism between the cyclized colored form and the open-ring less colored form. Some of the fulgides show thermally irreversible photochromism.

The study of photophysical aspects of fulgides as well as the following three subjects to improve them is reported: (1) enlargement of the quantum yields of photochromic reactions of fulgides by the control of steric congestion, (2) lengthening of the absorption maxima of the colored forms of fulgides by the control of electronic nature, and (3) discovery of a new type of nondestructive readout method using acid-base equilibrium.

The last one is particularly important for realizing rewritable photon-mode optical memory. Thus, (5-dimethylaminoindolyl)fulgide, whose colored form has absorption at 780 nm (diode laser region) and which does not bleach upon irradiation with visible light, forms a protonated species, which does not have absorption at diode laser wavelength region, with trichloroacetic acid. This protonated species, in toluene, returns to a slightly yellow protonated open-ring form upon irradiation with 554 nm light. A mixture of (5-dimethylaminoindolyl)fulgide and its protonated species forms an equilibrating system. Thus, this mixture is regarded as a model of nondestructive readout system, using 780 nm light for readout, 554 nm light for erasing, and 403 nm light for writing.