

有機色素を利用した光機能性材料

錦織 広昌^{*,†}

^{*}信州大学工学部物質化学科 長野県長野市若里4-17-1 (〒380-8553)

[†] Corresponding Author, E-mail: nishiki@shinshu-u.ac.jp

(2022年2月24日受付, 2022年3月18日受理)

要 旨

有機色素分子を無機固体媒体中に取り込むことで、その光機能を付与した固体材料を作製することができる。この方法により作製した有機-無機複合材料の分光特性は、色素分子の周囲の化学的環境により大きく変化する。色素分子と媒体との相互作用を考慮しつつ、その特性を制御し目的の機能を引き出すことが必須となる。色素のフォトクロミック特性、光増感特性、発光特性などを利用する場合の例を挙げ、無機媒体中の色素分子の分子構造および電子状態に起因する分光特性について解説する。また、外部因子により分光特性が変化する有機色素のセンシング機能についても紹介する。

キーワード：有機色素、無機固体、複合材料、光機能、分光特性

1. はじめに

有機色素には、可視光域の吸収帯による着色、フォトクロミズムに代表されるような外部刺激によるクロミズム、光増感、発光などさまざまな光機能をもつものが存在する。これらを無機固体または有機ポリマー固体表面上に固定化したり、固体内部に閉じ込めたりして利用することは、新規機能材料開発において重要な技術である。比較的簡単な方法により、薄膜を作製するなどの形状制御も可能である。とくに可視光域に吸収のない無機材料にその微視的構造や機械的特性を変えることなく光機能を付加することが容易であり、少量の光機能性有機分子を無機材料と複合化することができる。無機固体は熱安定性が高く、これを媒体として用いれば有機色素の熱に弱い性質を補うことも可能である。一般的に有機色素の分光特性は溶液の状態で評価することが多い。しかし、固体材料としたときの有機色素の特性は、必ずしもその溶液中の特性と同じであるとは限らない。有機色素分子の電子状態はその周囲の化学的環境により大きく影響を受けるためである。本稿では、機能性の有機色素を無機固体と複合させた材料の特性とその応用例について紹介する。

2. 固体中での有機フォトクロミズム

光異性化により色が変わる有機フォトクロミック分子は、



〔氏名〕 にしき 広昌
〔現職〕 信州大学工学部物質化学科 教授
〔趣味〕 スポーツ観戦、旅行
〔経歴〕 名古屋大学高温エネルギー変換研究センター講師(研究機関研究員)、信州大学助手、ジョージア工科大学客員研究員、信州大学助教、准教授を経て2015年より現職。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/

アゾベンゼン、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド類など多数あり、多方面で研究されている¹⁾。この反応は、光学スイッチング素子や光記録材料へ応用することが可能である¹⁻³⁾。光異性化によるフォトクロミズムを示す分子のほか、光照射により金属イオンとの錯体形成で着色する分子もある⁴⁻⁷⁾。

フォトクロミック分子を固体化する例としては、分子自体の単結晶を得るほか、有機分子を粘土鉱物の層間へ挿入する⁸⁻¹¹⁾、ゾル-ゲル法を用いて酸化物ゲル固体にドープするなど^{12,13)}、無機固体にその光機能を付与する研究が広く行われている。しかし、分子の動きが制限される固体の中での反応を制御するのは容易ではない。分子の異性化に必要な空間のような物理的条件に加え、分子周囲の親水性・疎水性(極性)のような化学的条件を考慮しなければならない。実際に光異性化の構造変化が大きい分子の場合、無機固体中における反応速度は溶液中と比較すると非常に遅い。分子と媒体との相互作用を理解し、適切な環境を構築することが重要である。

フォトクロミック分子としてよく知られるスピロオキサジン(SO)類は、ある種の金属イオンを含む溶液中においてSO種の吸収領域である紫外光照射を行うとメロシアンニン体(MC)へと異性化し³⁾、蛍光性の金属錯体(MC-M)を形成する⁴⁾。極性溶媒中ではSO種のスピロ環を形成するC-O結合が開裂した構造でMC種とは異なる非平面構造をもつ中間種(X)が存在し、蛍光を発する¹⁴⁻¹⁷⁾。Fig. 1にスピロナフトオキサジン(SNO)の異性化と金属キレート錯体形成の反応を示す。ここではこの反応の制御に注目する¹⁸⁾。

SNOと塩化亜鉛の混合アセトン溶液にSO種の吸収領域である350 nmの光を照射すると、450 nm付近に吸収、540 nm付近に蛍光を示すMC-Zn錯体が増加する。この錯体は非常に安定であり、とくにCl⁻を対イオンにもつ場合には、熱でも450 nmの光照射でも解離しない。しかし、2座以上の配位子となる