

Title	Creation of Photochromic Amorphous Molecular Materials Based on Dithienylethene
Author(s)	内海, 久幸
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44282
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	うつみひさゆき 内海久幸
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17891 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Creation of Photochromic Amorphous Molecular Materials Based on Dithienylethene (ジチエニルエテン骨格を有するフォトクロミックアモルファス分子材料の創製)
論文審査委員	(主査) 教授 城田 靖彦 (副査) 教授 平尾 俊一 教授 田川 精一 教授 桑畑 進 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 新原 皓一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、新しい系列のフォトクロミックアモルファス分子材料の創製を目的として、ジチエニルエテン骨格を有する新規化合物群を設計・合成し、これらのガラス形成能、溶液中ならびにアモルファス薄膜中におけるフォトクロミック特性、および画像形成への応用を検討した研究結果をまとめたものであり、序論、本論 3 章および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的および意義について述べ、フォトクロミックアモルファス分子材料の創製研究の重要性を示した。

第一章では、ジチエニルエテンクロモフォアを含む新規化合物群を設計・合成した。また、それらの溶液中におけるフォトクロミック特性を検討し、光閉環反応の量子収率が 0.6 を越える大きな値を示すこと、光開環反応の量子収率がこれまでに知られているガラスを形成しないジチエニルエテン誘導体に比べてより小さな値を示すこと、および光定常状態における転化率がほぼ 1.0 になることを明らかにした。

第二章では、創出した一連の新規ジチエニルエテンが、いずれも室温以上の高いガラス転移温度を有するアモルファスガラスを容易に形成することを明らかにした。また、一連の新規ジチエニルエテンが、いずれもスピンコート法により容易にアモルファス薄膜を形成するとともに、アモルファス薄膜中でフォトクロミズムを示すことを明らかにした。さらにフォトクロミック特性を詳細に検討し、創出した分子のほとんど全てが光閉環可能な *anti-parallel conformation* をとっていることを明らかにし、これらが光照射によって可逆的に大きな物性変化を示す材料として有望であることを示した。

第三章では、創出した新規ジチエニルエテンの画像形成への応用を検討した。創出した新規ジチエニルエテンのアモルファス薄膜に紫外光を照射して着色させた薄膜に赤色偏光を照射することにより二色性を誘起できることを示すとともに、このことを利用して同一場所に 2 つの画像を独立に記録・表示することができる二重画像形成への応用が可能であることを示した。

総括では、得られた知見をまとめるとともに、今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

フォトクロミズムは、フォトニクスへの応用の観点から近年新たな注目を集めており、活発な研究が行われている。アモルファス薄膜は、フォトクロミック化合物を材料へ応用する場合の望ましい形態の一つであり、これまでに、フォトクロミッククロモフォアを有する高分子やアモルファス高分子に低分子系フォトクロミック化合物を分散した複合系について研究がなされている。これに対して、低分子系でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成し、かつアモルファス薄膜中でフォトクロミズムを示す「フォトクロミックアモルファス分子材料」が創製できれば、それらは、高分子系や高分子分散系に見られるような希釈効果のない新しい物質系として基礎科学の観点から興味深いだけでなく、新しい光機能材料としてフォトニクスへの応用の観点から興味もたれる。

本論文は、フォトクロミックアモルファス分子材料の創製を目的として、ジチエニルエテン骨格を有する新規化合物群を設計・合成し、これらの物性・機能の解明および材料への応用を検討した研究結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下のとおりである。

- (1) フォトクロミックアモルファス分子材料の創製を目的として、ジチエニルエテン骨格を有する一連のフォトクロミックアモルファス分子材料を創製することに成功している。創製した新規化合物のベンゼン溶液中におけるフォトクロミズムを検討し、光閉環反応の量子収率が従来知られているジチエニルエテン誘導体より大きく、**0.6**を超えること、光開環反応の量子収率が従来知られているジチエニルエテン誘導体に比べて極めて小さな値を示すこと、従って光定常状態における転化率がほぼ **1.0** になることを明らかにしている。
- (2) 従来知られているジチエニルエテン誘導体がガラスを形成しないのに対し、創出した一連の新規化合物群が、いずれも比較的高いガラス転移温度を有するアモルファスガラスを容易に形成するとともに、アモルファス薄膜中でフォトクロミズムを示すことを明らかにしている。アモルファス薄膜中におけるフォトクロミック特性を詳細に検討し、創出した分子のほとんど全てが光閉環可能な **anti-parallel conformation** をとっていることを明らかにし、これらが光照射によって可逆的に大きな物性変化を示す材料として有望であることを示している。
- (3) 創出したジチエニルエテン骨格を有するフォトクロミックアモルファス分子材料の薄膜に偏光を照射することにより二色性を誘起できることを示すとともに、このことを利用して、同一場所に2つの画像を独立に記録・表示すること（二重画像形成）に成功している。

以上のように、本論文は、フォトクロミックアモルファス分子材料の創製を目的として、ジチエニルエテン骨格を有する新規化合物群を設計・合成し、これらのガラス形成能、溶液中ならびにアモルファス薄膜中におけるフォトクロミック特性、および画像形成への応用に関して成果を挙げており、有機材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。