

# 目 次

まえがき ..... i

1 序 論 ..... 入江正浩... 1

- |             |          |
|-------------|----------|
| 1 調光材料 2    | 3 分子素子 6 |
| 2 光メモリー材料 3 | 文 献 7    |

## I フォトクロミズムの物理化学

2 電子状態理論計算によるアプローチ ..... 中村振一郎... 11

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1 計算化学で何が明らかにされるか 11 | 4 反応機構の解明を目指した計算 16   |
| 2 吸収波長および強度の制御 12    | 5 フォトクロミック反応の波長依存性 18 |
| 3 熱的安定性の計算 13        | 参考文献および註 21           |

3 フォトクロミック反応の物理化学的アプローチ——シス-スチルベンの光環化 ..... H. Petek / 内田欣吾, 入江正浩訳... 25

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| 1 シス-スチルベンの光化学的異性化 27                                    | の解釈 35                           |
| 2 ポテンシャルエネルギー曲面 28                                       | 5 シス-スチルベン異性化ダイナミクスの理論的モデル化 37   |
| 2.1 トランス-スチルベン 28  | 5.1 ポテンシャルエネルギー曲面の構築 37          |
| 2.2 ファントム状態 30   | 5.2 適合化の手順 40                    |
| 2.3 シス-スチルベン 30  | 6 励起状態のダイナミクス 40                 |
| 2.4 4a, 4b-ジヒドロフェナンスレン 31                                | 6.1 DPC-4 スペクトルの再構成 40           |
| 3 モデルシステムのスペクトル 32                                       | 6.2 DPC-4 と DPC-6 の励起状態ダイナミクス 42 |
| 3.1 シス-スチルベン 33  | 6.3 スチルベンのダイナミクス 43              |
| 2-ジフェニルシクロヘキセン 33 / 2-ジフェニルシクロペンテン 34 / 2-ジフェニルシクロブテン 35 | 6.4 実験結果との比較 46                  |
| 3.2 ジベンゾスペレン 35  | 7 結 論 46                         |
| 4 シス-スチルベンの同族体のスペクトル                                     | 文 献 47                           |

## II フォトクロミック化合物の化学

4 スピロピラン類 ..... 宮下 晃... 51

- |                                 |                              |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1 新規なスピロベンゾチオピランの合成とフォトクロミズム 52 | 1.2 フォトクロミズムと溶媒効果 53         |
| 1.1 合成と結晶構造 52                  | 1.3 フォトメロシアンニン着色種構造の理論的考察 53 |

- 1.4 光骨格変換反応による準安定系フォトメロシアン着色種の溶液および結晶構造 57
- 1.5 スピロベンゾチオピラン溶液の UV 照射により生成する擬結晶 59
- 1.6 スピロベンゾチオピラン基を側鎖とするフォトクロミックポリマー——不安定フォトメロシアン着色種の長期安定化 60
- 2 Se-スピロベンゾピランと逆フォトクロミズム 63
- 2.1 スピロセレナゾリノベンゾピランの合成 63
- 2.2 スピロベンゾセレナゾリノナフトオキサジンの合成と正・逆フォトクロミズム 64
- 2.3 Se-スピロピランおよび Se-スピロナフトオキサジン類の着色種溶液構造 66
- 2.4 スピロセレナゾリノベンゾピラン基を側鎖に有する新規な逆フォトクロミックポリマー 67
- 文 献 69

## 5 スピロオキサジン類 ..... 中村正孝...70

- 1 スピロオキサジン類の合成 71 特性 80
- 2 代表的スピロオキサジン化合物 (B2-1) のフォトクロミズム 72
- 2.1 閉環体の構造 72
- 2.2 開環体の構造 72
- 2.3 閉環体の光吸収スペクトル 73
- 2.4 開環体の光吸収スペクトル 73
- 2.5 着色濃度の温度依存性 74
- 2.6 着消色挙動 74
- 2.7 着消色の繰り返し耐久性 75
- 2.8 反応様式 75
- 2.9 ピコ秒時間分解スペクトル 75
- 3 スピロオキサジン類の環骨格 75
- 4 スピロオキサジン類のフォトクロミック
- 4.1 開環体の吸収波長 80 環骨格による影響 80/置換基による影響 80
- 4.2 着色濃度 80
- 4.3 開環体の熱安定性 84
- 4.4 繰り返し耐久性 84
- 5 スピロオキサジン系フォトクロミックポリマー 85
- 5.1 飽和着色濃度と共重合比率 85
- 5.2 飽和着色濃度とガラス転移温度 86
- 5.3 初期着色と共重合比率 86
- 文 献 87

## 6 ジアリールエテン ..... 入江正浩...89

- 1 熱安定性のための分子設計 89
- 2 合 成 94
- 3 熱安定性 96
- 4 長波長域感受性 98
- 5 繰り返し耐久性 101
- 6 応答速度の測定 103
- 7 感 度 105
- 8 特異な機能をもつジアリールエテン 106
- 文 献 109

## 7 フルギド類 ..... 横山 泰... 110

- 1 黎明期の歴史 110
- 2 立体効果 112
- 3 芳香環の効果 113
- 4 立体構造 114
- 5 フォトクロミズムに対する媒体効果 116
- 6 フルギドのフォトクロミズムの光物理過程 116
- 7 書き換え可能な光記録材料への応用 118
- 8 フォトクロミズム以外の機能発現 120
- 9 フルギドに関連するフォトクロミック分子 121
- 10 フルギドの合成法 123
- 11 その他の研究 125
- 文 献 126

- 8 シクロファン類 .....碓井正雄... 129
- 1 アントラセン含有シクロファン 129
- 1.1 アントラセノファン 129
- 1.2 アントラセノナフタレノファン 131
- 1.3 アントラセノバラシクロファン 131
- 2 メタシクロファン 133
- 3 その他のシクロファン類 134
- 文献 134
- 9 縮合多環芳香族化合物の光増感酸素化反応に基づく  
フォトクロミズム .....時田澄男... 135
- 1 着色体の非平面構造とフォトクロミズム 135
- 2 酸素化反応における位置特異性 137
- 3 吸収極大波長 137
- 文献 139
- 10 カルコン誘導体 .....松島良華, 水野寛隆... 141
- 1 吸収スペクトル特性 141
- 2 カルコンの着色反応 142
- 3 フラビリウムの消色反応 145
- 4 着消色の繰り返し反復性 146
- 文献 146

### III フォトクロミズムの応用展開

- 11 調光材料 .....阪上輝夫... 149
- 1 調光材料の利用分野 149
- 1.1 調光材料とは 149
- 1.2 調光材料の用途 149
- 1.3 有機フォトクロミック材料と調光材料 150
- 2 有機フォトクロミック材料の応用 151
- 2.1 眼科医療と視覚快適性 151
- 2.2 無機フォトクロミック材料 152
- 2.3 エレクトロクロミック材料 153
- 2.4 液晶材料 153
- 2.5 有機フォトクロミック材料 154
- 2.6 有機フォトクロミック材料の現状 155
- 成型方法 155/呈色濃度と呈退色速度 156/繰り返し耐久性 157/色合い 159/問題点 160
- 文献 160
- 12 光ディスクメモリー .....友田昭彦... 162
- 1 光ディスクメモリー開発 164
- 2 フルギド誘導体の評価 165
- 2.1 フルギド誘導体の合成 165
- 2.2 吸収スペクトル特性 165
- 2.3 保存安定性 167
- 2.4 繰り返し耐久性および光反応量子収率 169
- 3 フルギド誘導体の光ディスクメモリーとしての評価 172
- 3.1 光ディスクの作製 172
- 3.2 光ディスク評価 172
- 4 まとめと将来展望 173
- 文献 176

<b>13 フォトクロミック材料の光多重記録への応用</b> .....	日比野純一	178
1 多重記録の原理	179	
1.1 波長多重記録の原理	179	
1.2 偏光多重記録の原理	179	
2 スピロピランLB膜の会合体形成	181	
3 スピロピランLB膜の解析	182	
3.1 偏光紫外可視吸収	182	
3.2 赤外吸収	182	
3.3 X線回折	184	
3.4 2次元 extended dipole model	184	
3.5 モデル	185	
4 異波長吸収スピロピランの分子設計	186	
4.1 置換基制御(a)	186	
4.2 会合体制御	187	
4.3 置換基制御(b)	188	
4.4 極性場制御	188	
5 10 多重記録	188	
6 非破壊読み出し	190	
文 献	191	
<b>14 液晶への応用</b> .....	市村國宏	193
1 フォトクロミズムと液晶	194	
1.1 フォトクロミズムへの液晶場の効果	194	
1.2 フォトクロミズムが及ぼす液晶相転移への影響	195	
フォトクロミック液晶	195	／ コレステリック液晶相の変化
196		／ ネマチック相の変化
196		
2 フォトクロミック高分子液晶	197	
2.1 高分子液晶中でのフォトクロミズム	197	
2.2 直線偏光照射による面内再配向	198	
2.3 高分子コレステリック相中でのフォトクロミズム	199	
3 界面フォトクロミズムによる配向制御	199	
3.1 ホメオトロピック-プレーナー配向制御	199	
3.2 面内配向制御	200	
文 献	201	
<b>15 フォトクロミックLB多層膜の光コンピューターへの応用</b> .....	山崎 巖	204
文 献	210	
ABSTRACTS: Chemistry of Organic Photochromism .....		211
索 引 .....		217
著者紹介	177, 192, 219	