

フォトクロミック化合物の光物性変化 ～光反応評価装置 Lightway™の活用～

フォトクロミズムとは、光照射により物質の光物性が可逆的に変化する現象を言います。ここで起こる物質の光物性変化は、主に分子構造の異性化に起因しますが、それ以外にも二量体の解離に起因するものもあります。

フォトクロミック化合物は熱安定性の観点から、P型とT型に分けられます。P型の場合、光照射によって生成される化合物が熱的に安定であり、可逆変化には再度光照射を必要とします。一方T型の場合には、光照射によって生成される化合物は、熱的に可逆変化を起こします。フォトクロミック化合物は、調光材料や光記憶材料、光センサーなどに応用されており、身近なところでは調光サングラスに利用されています。

当社が開発した光反応評価装置 Lightway*1 は、試料に光を照射しながら、吸光度スペクトルを測定することができ、フォトクロミズムの変化過程を容易に観測できます。今回は、市販のフォトクロミック化合物の光照射による光物性変化を観測したのでご紹介します。

K. Sobue, K. Kawahara

■ P型フォトクロミック化合物

Lightway は直交した2つの光学系（照射光光学系と吸収スペクトル測定光学系）で構成されています。照射光光学系の光源はLEDを採用しており、長時間安定した測定が可能です。吸収スペクトル測定光学系の光源はキセノンフラッシュランプを採用し、フォトダイオードアレイ（PDA）で検出することで、250～800 nmの波長範囲を最短 0.1 秒間隔で測定することができます。なお、セルホルダ下部にはスターラを設置しており、光反応測定中の試料を攪拌することが可能です。

P型フォトクロミック化合物の代表例としてはジアリールエテンやフルゴドなどが知られており、ジアリールエテン化合物は紫外領域の光照射により開環体が閉環構造をとると言われています。

今回、ジアリールエテン系化合物である 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene のエタノール溶液（濃度： 1×10^{-3} mol/L）を測定しました。測定に使用した光反応評価装置 Lightway の外観を図1に、測定条件を表1に示します。

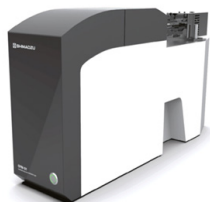


図1 光反応評価装置 Lightway™外観
(セルシステム社製 LED 光源 Iris-S とのシステム外観)

表1 測定条件

使用装置	: Lightway
アプリケーション	: 光反応測定
照射波長	: 365 nm/550 nm
測定間隔/測定時間	: 1 sec./20 min.
照射光子数	: 1.00E16 photon/s (365 nm) 1.00E16 photon/s (550 nm)

図2は測定前後に変化する試料色、図3は365 nmを照射した際のスペクトル経時変化、そして図4には365 nm照射後、550 nmを照射した際のスペクトル経時変化を示します。

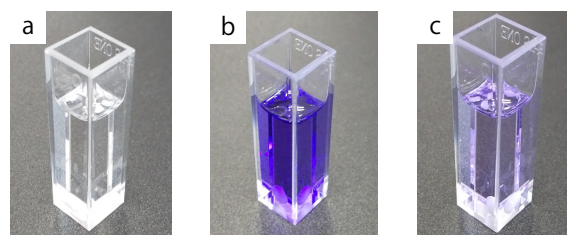


図2 試料色の変化
(a: 照射前、b: 365 nm を 20 分照射後、
c: 365 nm を 20 分照射→550 nm を 20 分照射後)

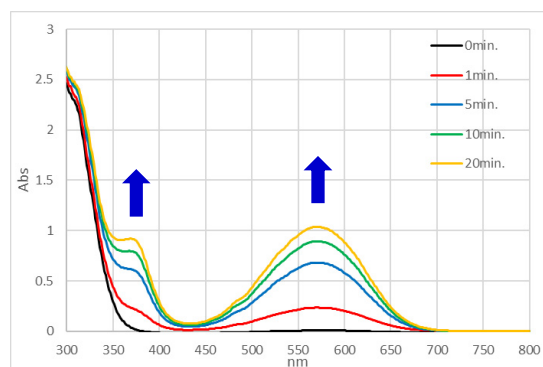


図3 365 nm を照射した際のスペクトル経時変化

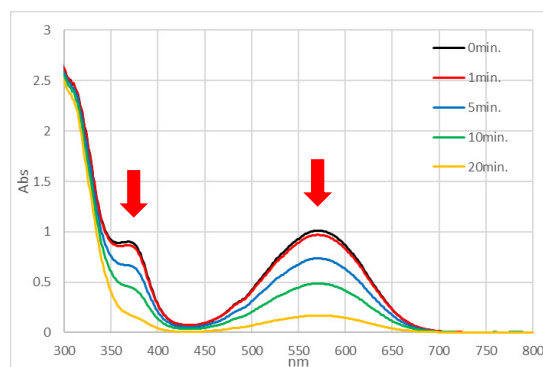


図4 365 nm 照射後、550 nm を照射した際のスペクトル経時変化

図3より、365 nmを照射した際には、時間が経過するにつれて375 nm付近及び580 nm付近に吸収ピークが現れることが確認できます。これらの吸収ピークが出現するため、図2に示すように試料色は無色から青色に変化します。また図4より、365 nm照射後に550 nmを照射した際には、365 nmで照射した場合に出現した吸収ピークが減少していることがわかります。P型フォトクロミック化合物の光照射による光物性の可逆変化を観測することができました。

■ T型フォトクロミック化合物

T型フォトクロミック化合物の中で、分子構造の異性化に起因するものとしてアゾベンゼンやスピロピランが知られています。スピロピラン系化合物の場合は、紫外領域の光照射により閉環体が光開環反応を起こすと言われていす。ここでは、スピロピラン系化合物である 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran のエタノール溶液（濃度： 5×10^{-4} mol/L）を表2の条件で測定しました。

図5に測定前後に変化する試料色、図6に365 nmを照射した際のスペクトル経時変化を示します。また、365 nmを照射した後、光源を消灯して室温環境で放置した場合のスペクトル経時変化を図7に示します。

表2 測定条件

アプリケーション	: 光反応測定/スペクトル測定
照射波長	: 365 nm (光反応測定)
測定間隔/測定時間	: 1 sec./3 min. (光反応測定) 30 sec./2 hr. (スペクトル測定)
照射光子数	: 1.00E16 photon/s (365 nm, 光反応測定)

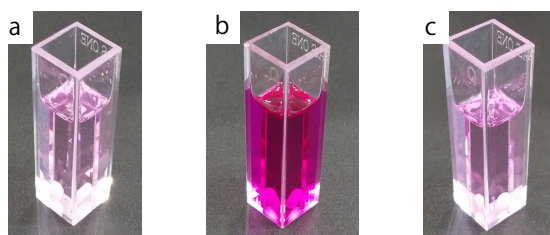


図5 試料色の変化

(a: 照射前、b: 365 nm 照射後、c: 365 nm を3分照射後2時間放置)

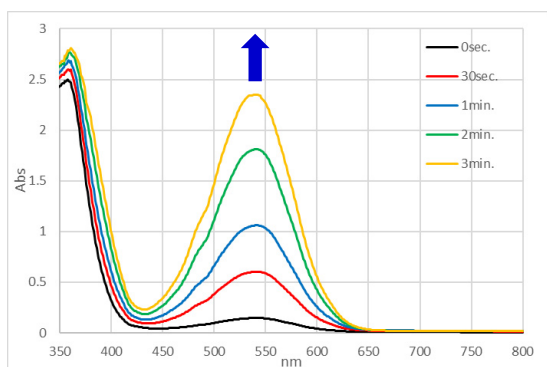


図6 365 nm を照射した際のスペクトル経時変化

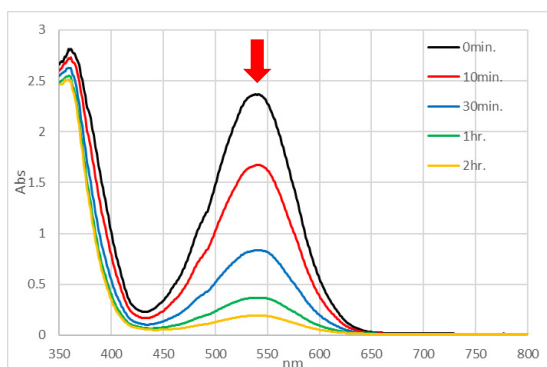


図7 365 nm 照射後、室温環境で放置した際のスペクトル経時変化

Lightway および PQY は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

図6より365 nmを照射した際には、時間が経過するにつれて545 nm 付近の吸収ピークが増加することが確認できます。この吸収ピークが増大するため、図5に示すように試料色は濃い赤色に変色しています。また図7より、光源消灯後室温環境で放置すると、545 nm 付近の吸収ピークが減少し、2時間程度で元に戻っていることがわかります。T型フォトクロミック化合物の光照射による光物性変化と、熱的な可逆変化を観測することができました。

分子構造の異性化ではない要因でT型のフォトクロミズムを示すものとして、ヘキサアールビイミダゾール(2,2'-Bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,2'-biimidazol: HABI) 知られています。HABIは光照射により二量体が解離し、トリフェニルイミダゾリルラジカル(TPIR)を生成します。その後、熱的にラジカル再結合を起こしTPIRからHABIに戻ります。この熱的な変化は、異性化に比べ高速に起こります。HABIのエタノール溶液（濃度： 1×10^{-3} mol/L）を表3の条件で測定しました。図8に測定結果を示します。

表3 測定条件

アプリケーション	: スペクトル測定
照射波長	: 365 nm
測定間隔/測定時間	: 0.2 sec./1 min.
照射光子数	: 1.00E16 photon/s
照射時間	: 30 sec.

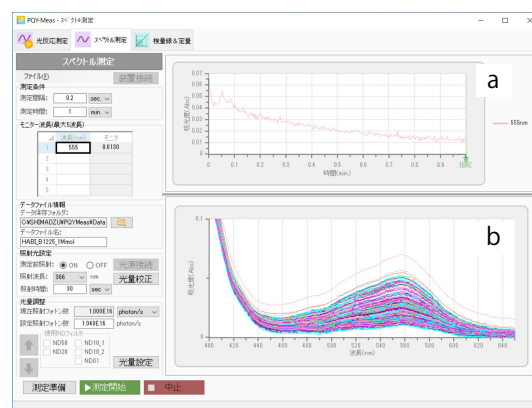


図8 [PQY-Meas] の画面

(a: 555 nm のタイムコースグラフ、b: スペクトルの重ね書き)

HABIに365 nmを照射した際には、時間が経過するにつれて550 nm 付近の吸収ピークが増加することが知られていますが、Lightwayを制御するソフトウェアであるPQY-Measのスペクトル測定では、表3に示す時間で光を照射した後、LED照射光源前の装置シャッターを自動で閉じることが可能であり、遮光条件下での測定を行うことができます。図8(a)に遮光後1分間のタイムコースグラフを示します。遮光後30秒程度で元に戻っていることがわかります。

■ まとめ

光反応評価装置 Lightway を用いて、P型とT型のフォトクロミック化合物の光照射による光物性変化を観測できました。P型は光照射により可逆変化が起こり、T型は光照射による光物性変化後、熱的に元に戻ることがわかりました。T型の中でも光照射による変化後の構造により、元に戻る時間に違いがあることがわかりました。

*1 光反応評価装置 Lightway は国立大学法人東京工業大学理学院化学系の石谷治教授と玉置祐祐助教の監修によって、当社が開発した装置です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

[> アンケート](#)

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



[> Lightway](#)

光反応評価装置 PQY-01

関連分野

[> 石油・化学工業](#)

[> 工業材料・マテリアル](#)

[> 価格お問い合わせ](#)

[> 製品お問い合わせ](#)

[> 技術お問い合わせ](#)

[> その他お問い合わせ](#)