

ジアーリルエテン CMTE のフォトクロミズムに対するずれ応力効果

(山口東理大院・基礎工¹, 山口東理大・工², 豊田理研³, 室蘭工大・工⁴)
井上 健¹, 井口 眞^{1,2}, 薬師久弥³, 城谷一民⁴

Shear Stress Effects on Photochromic Diarylethenes

(Tokyo Univ. of Science, Yamaguchi¹, Toyota Physical and Chemical Research Institute², Muroran Institute of Technology³) Takeshi Inoue¹, Makoto Inokuchi¹, Kyuya Yakushi², Ichimin Shirotani³

【序】

ジアーリルエテン CMTE の黄色結晶は開環構造であり、紫外光を照射することで赤色へと変化し、その分子構造は閉環構造となる。紫外光により光異性化した閉環体は熱的に安定であり、可視領域の光を照射することで環が開裂し黄色へと戻る。(図 1)

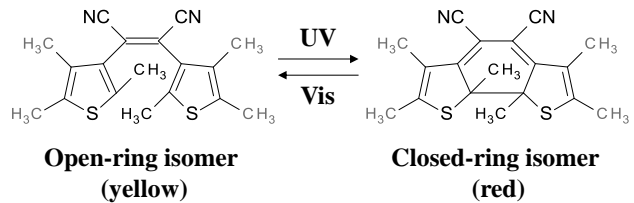


Fig 1. Photochromism of diarylethene CMTE

本研究では、ジアーリルエテン CMTE のずれ応力による色の変化と応力下での光照射によるフォトクロミズムの変化について色の観察とラマン・赤外スペクトルから考察した。

【実験】

静水圧実験はダイヤモンドアンビルセル (DAC) で行い、インコネル製ガスケット、圧力媒体にフッ化カルシウムを用いた。圧力はルビー蛍光法により定めた。ずれ応力実験では DAC 型回転式高圧セルを用いて上下のアンビル間で試料を加圧し、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。ラマンスペクトルの測定 (測定領域 2000~400 cm^{-1}) は Renishaw 製 Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) を、赤外スペクトルの測定 (KBr 法及び DAC、測定領域 4000~400 cm^{-1}) には日本電子製 JIR-WINSPEC50 を使用した。

【結果と考察】

① 応力効果

表 1 に CMTE の可視光を照射した開環体と紫外光を照射した閉環体のずれ応力と静水圧による色の変化と応力下の光照射についてまとめた。

ずれ応力と静水圧効果

Table 1. Stress Effects on CMTE

CMTE Ambient pressure	Shear Stress			Hydrostatic pressure		
	A	B Photo- irradiation	Reducing Stress	C	D Photo- irradiation	Reducing Stress
open-form yellow	↔ yellow (Not change)	Vis	dark red	↔ orange (rev.)	Vis	orange
		UV	yellow		UV	orange
Closed-form red	↔ red (Not change)	Vis	dark red	↔ orange (rev.)	Vis	orange
		UV	red		UV	orange

A: ずれ応力による明瞭な色の変化は開環体、閉環体のいずれにおいてもみられなかった。C: 開・閉環体に 3 GPa 程度の静水圧を作用させた。開環体は黄色から橙色へと変化し、実験後減圧すると黄色へと可逆的に戻った。同様に、閉環体においても赤色から橙色への可逆的な変化を示した。

応力下の光照射 **B**：ずれ応力下の光照射実験を行った。開環体は、紫外光による色の変化は見られなかった。しかし、可視光照射では黄色から暗赤色に変化し、実験後応力を抜くと赤色に変化した。また、閉環体の可視光照射では、開環体と同様に暗赤色に変化した。**D**：静水圧下で光照射を行った。開環体、閉環体のいずれにおいても紫外及び可視光によるフォトクロミズムは示さなかった。[1,2] 以上のように、応力下の光照射について、静水圧はフォトクロミズムを抑制するのに対して、ずれ応力は可視光を照射することで通常とは異なるフォトクロミズムを誘起した。これはずれ応力が試料に直接作用する異方的な応力として働くことによると考えられる。

② ラマン及び赤外スペクトル

図2にCMTEの開環体と閉環体のラマンおよび赤外スペクトルに観測される振動スペクトルの帰属を示す。帰属には gaussian03 を使用し、B3LYP/6-31G**で基準振動解析を行った。

ラマンスペクトル 図3 (I) にCMTEの開環体の常圧及びずれ応力下のラマンスペクトルを示す。黄色の開環体はずれ応力による色変化は示さないが、ラマンスペクトル **2** ではバンド a の幅が広くなり、応力は分子の異性化に関係する結合に作用している。実験後応力を抜くとスペクトル **3** は元に戻った。なお閉環体では、ラマン分光測定の際の励起光による異性化と、強い蛍光の発生によってラマンスペクトルは得られていない。

赤外吸収スペクトル 図3 (II) に常圧の開環体 **1** と閉環体 **3** 及び応力下 **2,4** の赤外スペクトルを示した。開環体の応力下のスペクトル **2** では全体が高波数に 5 cm^{-1} 程度移動しているが、スペクトルの形状や強度に変化は見られなかった。応力下の閉環体のスペクトル **4** では、閉環体に特徴的な吸収 c_1, c_2 の強度が弱くなり、応力を抜くと可逆的に戻った。この変化は応力による閉環体から開環体への異性化を示唆している。

本研究では、ずれ応力と静水圧によってフォトクロミズムが抑制されることを見出した。さらに、ずれ応力と可視光を複合的に用いることによる開環体から閉環体への異性化を示唆する特異なクロミズムを観察した。今後は、より高いずれ応力及び静水圧を作用させたときの色の観察とスペクトルの測定を行うとともに、応力下の光照射による波長依存性と色の関係について調べる。

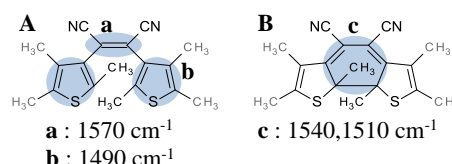


Fig2. Vibrational modes of CMTE, A : open-form and B : closed-form.

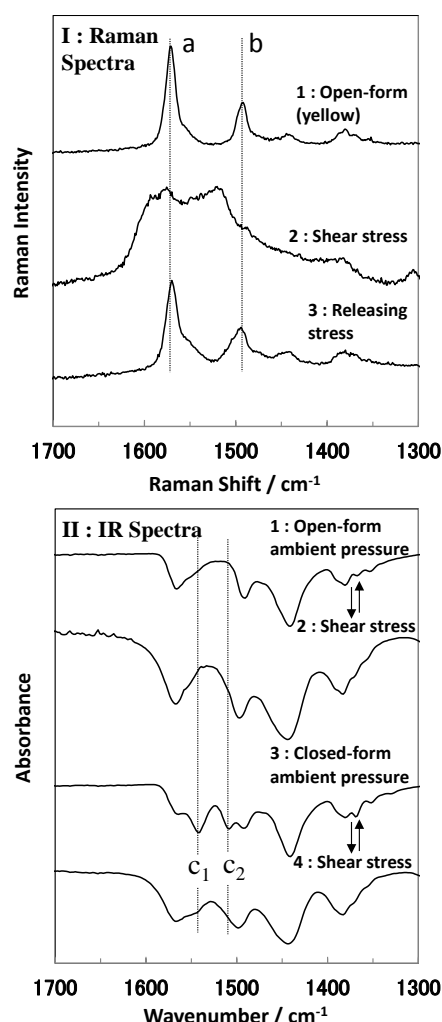


Fig 3. Raman spectra (I) and FT-IR spectra (II) of CMTE

本研究は、JSPS 科研費 22550130 の助成を受けて実施している。分光測定は分子科学研究所協力研究として実施し、基準振動解析には東京理科大学高速並列計算機システムを利用した。

[1] 日本化学会西日本大会 2011 徳島 2C-06 [2] 日本化学会春季年会 2012 横浜 2PB-033