

ずれ応力と光によるジアリールエテン PFCP のクロミズム

(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

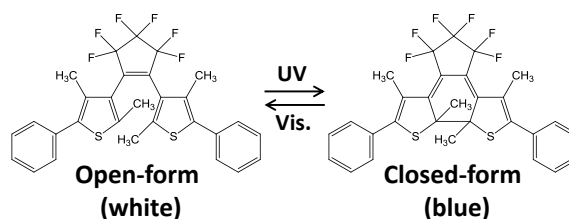
Chromism of Diarylethene PFCP Generated by Shear Stress and Light

(Tokyo Univ. of Sci, Yamaguchi¹, Toyota Phys. Chem. Res. Inst.², Muroran Inst. Tech.³)

○Takeshi Inoue¹, Makoto Inokuchi¹, Kyuya Yakushi², Ichimin Shirotani³

【序】

ジアリールエテン PFCP の開環体の白色結晶は紫外光を照射すると閉環体へと異性化し、青色に着色する。さらに閉環体の青色結晶は可視光によって開環体に戻り退色することが知られている。(scheme 1) 本研究ではジアリールエテン PFCP のずれ応力と、応力下での光照射による色の变化と分子構造の関係をラマン及び赤外スペクトルから考察した。



Scheme 1. Photochromism of diarylethene PFCP

【実験】

静水圧実験はダイヤモンドアンビルセル (DAC) で行い、SUS301 製ガスケット、圧力媒体にフッ化ポリマーを使用した。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後、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。分光測定には Renishaw 製 Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) 及び日本分光製 FT/IR-4200 (KBr 法及び DAC) を用いた。光照射は朝日分光製 LAX-Cute を使用した。

【結果と考察】

① 応力効果

表 1 に PFCP 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变化及び応力下の光照射についてまとめた。

Table 1. Stress Effects on PFCP

PFCP Ambient pressure	Shear Stress			Hydrostatic pressure				
		Photo-irradiation	Reducing Stress		Photo-irradiation	Reducing Stress		
Open-form white	↔ white (Not change)	Vis	green	violet	↔ yellow	Vis	white	white
		UV	white	white		UV	blue	blue
Closed-form blue	↔ green	Vis	green	violet	↔ white (rev.)	Vis	white	white
		UV	green	violet		UV	blue	blue

ずれ応力と静水圧実験 白色の開環体はずれ応力による明瞭な色の变化は見られないが、青色の開環体は緑色への可逆的な变化を観察した。3 GPa までの静水圧では開環体は色の变化は見られないが、4 GPa 以上で黄色へと変化した。実験後減圧すると白色へと可逆的に戻った。閉環体は 3 GPa で青色が薄くなった。

応力下の光照射実験 ずれ応力及び静水圧下での紫外光及び可視光の照射を行った。ずれ応力では色の変化を示さない開環体に紫外光を照射したが、閉環体へフォトクロミズムは見られなかった。また、緑色に変化した閉環体に可視光を照射すると緑色を保持したままであった。これに対して、3 GPa の静水圧下では開環体、閉環体ともに紫外、可視光による通常のフォトクロミズムが観察された。これらの結果は、ずれ応力がフォトクロミズムを抑制することを示している。また、ずれ応力下の開環体に可視光を照射すると緑色に変化し、実験後応力を抜くと青紫色に変わった。この青紫色は可視光によって退色することから、閉環体への異性化が誘起されたことを示唆している。

② ラマン・赤外スペクトル

ラマンスペクトル 図1に開環体のずれ応力(I)と静水圧(II)を作用させたラマンスペクトルを示す。

常圧の白色結晶のスペクトルには 1633 cm^{-1} にフツ化5員環のバンド A と 1602 cm^{-1} にフェニル環の伸縮振動のバンド B が見られる。ずれ応力を作用させるとバンド A は消失し、B は 15 cm^{-1} 程度高波数にシフトした。これらは可逆的な変化であった。一方、静水圧ではバンド A は 1.1 GPa で 5 cm^{-1} 程度高波数にシフトするが、2.7 GPa では消失した。バンド B は圧力に応じて高波数にシフトした。また、黄色に変化した 4.0 GPa ではバンド B は 15 cm^{-1} 移動し、新たなバンド C (1598 cm^{-1}) が現れた。静水圧によるスペクトルの変化も可逆的であった。

赤外スペクトル 図2に両異性体の常圧及び閉環体の応力下の赤外吸収スペクトルを示す。閉環体のスペクトルには $1530\text{ (a)}, 1485\text{ cm}^{-1}\text{ (b)}$ に開環体にはない特徴的なピークが見られる。これらの吸収ピークは応力下で緑色に変化したとき弱くなった。スペクトルの変化は色の変化と同様に可逆的であった。

本研究では、ずれ応力によるフォトクロミズムの抑制とずれ応力と可視光を複合的に用いた特異なクロミズムを見出した。これらは、分光学的測定から、ずれ応力が異性化に係る部位に作用し、その分子構造を歪めることで、ジアリールエテンのフォトクロミズムの機構が変化しているのではないかと考えている。発表では、高圧力領域の色の観察とスペクトルの測定と合わせてジアリールエテンに対する応力と光の効果について述べる。

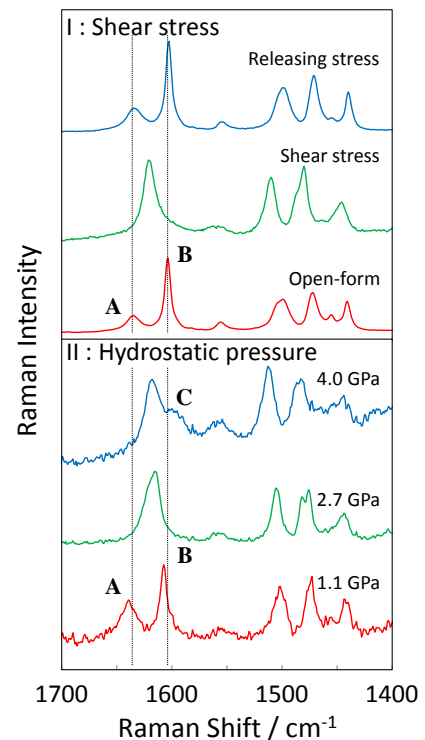


Fig 1. Raman spectra of shear stress(I) and hydrostatic pressure(II) of PFCP.

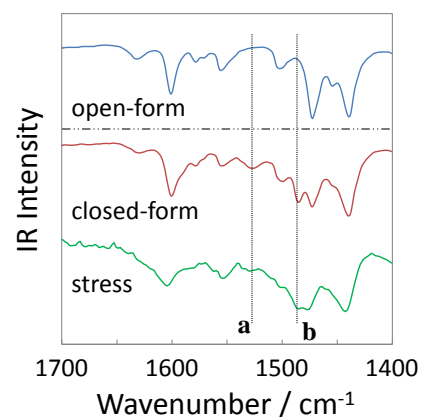


Fig 2. Infrared spectra of PFCP.

本研究は JSPS 科研費 22550130, 25410101 の助成を受けたものです。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。