

2P062

可視光により飛び跳ねる結晶：6,13-ジアザペンタセン
(和歌山大院システム工¹⁾,和歌山大システム工²⁾)○福山尚紀¹⁾, 山門英雄²⁾

Crystals which jump upon visible light irradiation: 6,13-diazapentacene
(Graduate school of systems engineering, Wakayama Univ.¹⁾, Faculty of systems
engineering, Wakayama Univ.²⁾)○Naoki Fukuyama¹⁾, Hideo Yamakado²⁾

[序]

現在、光を照射して結晶が機械的動作をする分子結晶の例としてジアリールエテン誘導体である1,2-bis(2-methyl-5-(1-naphthyl)-3-thienyl)perfluorocyclopentene と perfluoronaphthalene の共結晶¹⁾や、*trans*-4-(dimethylamino)azobenzene²⁾などが挙げられるが、事例はごくわずかである。ジアリールエテン誘導体を用いた共結晶は紫外光($\lambda=365\text{nm}$)を照射することにより結晶の色が無色から青色に変化し、光源を避けるように屈曲する動作が発見されている¹⁾。また、*trans*-4-(dimethylamino)azobenzene は紫外光を照射すると *cis-trans* 異性体化反応が起き、結晶が屈曲する動作が発見されている²⁾。これらの結晶は可視光を照射すると元の形状に戻ることからマイクロマシンなどへの応用が期待されている。また加熱や冷却により飛び跳ねる結晶”Jumping Crystals”も発見されており³⁾、例としてミオイノシトール誘導体(\pm)-3,4-O-アセチル-1,2,5,6-テトラ-O-ベンジル-*myo*-イノシトールが挙げられる。この化合物は加熱をすると70°Cで数cm飛び跳ねて、これを冷却していくと40°Cで再び跳ねる現象が発見された。加熱→冷却のサイクルを10~20回繰り返すと結晶は砕けて小さな破片となってしまう。跳ねる性質について何に由来するのかは結論づけていないが、相転移の温度とジャンプの温度が一致していることから、相転移時に格子定数が変化することが原因である可能性が高いと述べられている⁴⁾。

光を照射することにより6,13-diazapentacene(DAP)結晶(図1参照)の外形が変化し、飛び跳ねる現象が当研究室の山品氏により見出されている⁵⁾。本研究ではDAPの物性及び光で跳ねるメカニズムを明らかにすることを目指している。尚、DAPは既知化合物である。

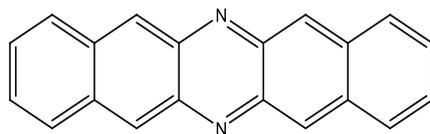


図1 DAP(ジアザペンタセン)の分子構造

[実験結果]

1. DAPの合成方法

スクリー管に6,13-dihydro-6,13-diazapentacene(DHDAP)1.8mgと溶媒として*N,N*-dimethylformamide(DMF)を0.7ml入れ、溶液をスターラーで加熱し完全に溶解させる。そして、スクリー管に

-

クロラニル2.0mgを溶解させたDMF溶液を0.3ml滴下した所、溶液の色が薄黄緑色から濃青色に変化した。スクリー管に蓋をして-20°Cの冷蔵庫で一日間放置すると黒色粉末としてDAPが得られた。

2. DAP結晶の可視光照射実験

可視光領域の白色光LEDライトで結晶に光照射を行い、結晶が飛び跳ねる現象を観測した。さらに、様々な可視光領域の波長を持つ単色光LEDライトを用いて光照射実験を行い、同様の現象を確認した。また、結晶に白色光を30分間照射し続けると結晶の色が黒色から薄緑色に変化した。結晶の色が変化した後にさらに可視光を照射しても飛び跳ねるという現象を観測することはできなかった。尚、DAP

を加熱しても飛び跳ねるという現象を観測することが出来なかったので、DAP が光照射で跳ねるのは光化学反応によるものと考えられる。

3. 紫外・可視・近赤外スペクトル、赤外吸収スペクトル

白色光照射前と後の結晶に関して紫外・可視・近赤外スペクトルを測定したところ、白色光照射後に 400~700nm のピークが消失または吸収が小さくなっていることがわかった⁵⁾(図 3a 参照)。これは光照射後に DAP が光照射前の DAP より π 共役が小さい分子に変化しているためと考えている。また、赤外吸収スペクトル測定では指紋領域($\sim 1500\text{cm}^{-1}$)で明らかに光照射前と後でスペクトルの形状が変化しているため、光を照射する事により DAP の分子構造が変化したためであると考えられる⁵⁾(図 3b 参照)。

a) b)

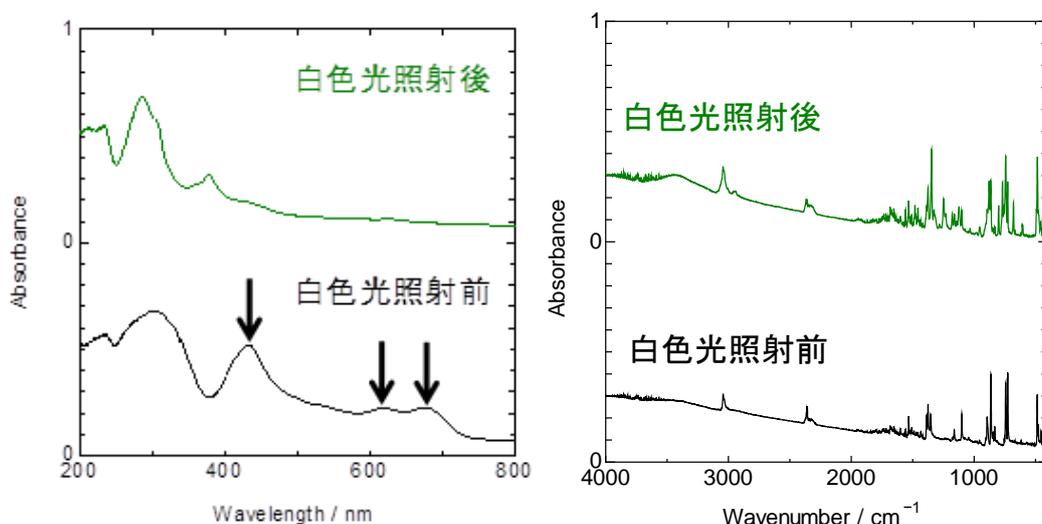


図 3 a) DAP の白色光照射前と後の紫外・可視・近赤外スペクトル
b) DAP の白色光照射前と後の赤外吸収スペクトル

[参考文献]

- 1) M. Morimoto and M. Irie, "A Diarylethene Cocystal that Converts Light into Mechanical Work", *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14172-14178(2010).
- 2) H. Koshima, N. Ojima, and H. Uchimoto, "Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation" *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6890-6891(2009).
- 3) J. Fattah, J. M. Twyman, C. M. Dobson, "A VARIABLE-TEMPERATURE C-13 CROSS-POLARIZATION MAGIC ANGLE SPINNING NMR-STUDY OF SOME UNUSUAL DYNAMIC AND PHASE PROPERTIES OF (+/-)-3,4-DI-O-ACETYL-1,2,5,6-TETRA-O-BENZYL-MYO-INOSITOL, JUMPING CRYSTALS" *Magn. Res. Chem.*, 30, 606 (1992).
- 4) T. Steiner, W. Hinrichs, W. Saenger, R. Gigg, "Jumping crystals: X-ray structures of the three crystalline phases of (\pm)-3,4-di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inositol" *Acta Crystallogr. B*, 49, 708 (1993).
- 5) 山品洋平, 和歌山大学大学院システム工学研究科システム工学専攻, 修士論文(2013).