

## 4D05

### ジアリールエテンのずれ応力と可視光によるフォトクロミズム

(山口東理大院・基礎工<sup>1</sup>、山口東理大・工<sup>2</sup>) ○井上 健<sup>1</sup>、舟浴 佑典<sup>2</sup>、井口 眞<sup>1,2</sup>

#### Shear stress- and visible light- induced photochromism on diarylethenes

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi Graduate School of Sci. & Eng.<sup>1</sup>,

Faculty of Engineering, Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi<sup>2</sup>)

○Takeshi Inoue<sup>1</sup>, Yusuke Funasako<sup>2</sup>, Makoto Inokuchi<sup>1,2</sup>,

#### 【序】

ジアリールエテンは固相で紫外光によって開環体から閉環体へ異性化し呈色する。さらに閉環体は可視光によって開環体へと戻り退色することが知られている。我々は、ジアリールエテンに対するずれ応力効果を調べる過程で、CMTE(Fig.1)のフォトクロミズムがずれ応力と 500 nm の可視光の組み合わせで誘起できることを見出した<sup>1)</sup>。本研究では、ずれ応力下での CMTE と PFCEP(Fig.2)のクロミック挙動から、分光学的手法を用いて分子構造を調べ、ずれ応力と異性化波長の光の関係を考察する。

#### 【実験】

CMTE はヘキサンから再結晶し、乳鉢で粉末状にした試料を用いた。静水圧実験ではダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用し、SUS301 ガスケット ( $\phi=0.5$  mm)、圧力媒体にはフロリナートを使用した。圧力はルビー蛍光法で決定した。ずれ応力実験では DAC 型回転式高圧セルを使用し、上下のアンビル間で粉末状試料を加圧後、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。ずれ応力下の光照射実験は、朝日分光製 LAX-Cute を使用した。分光測定には Lax-Cute と PMA-12 (浜松ホトニクス製マルチチャンネル分光器) を組み合わせた可視領域の吸収スペクトルと Renishaw Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) を用いたラマンスペクトルの測定を行った。

#### 【結果と考察】

##### CMTE のずれ応力と光の効果

CMTE の結晶は紫外光を含む 400 nm 以下の光で黄色の開環体から赤色の閉環体へ異性化し、500 nm 以上の可視光で開環体へと戻るフォトクロミズムを示すことが知られている。

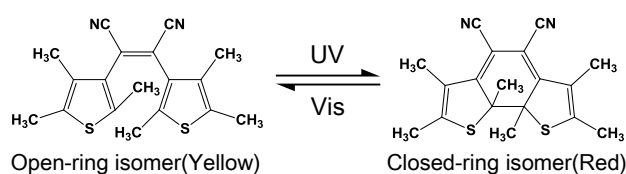


Figure 1. Photoisomerization of diarylethene CMTE

##### ずれ応力下のクロミズム

黄色の開環体はずれ応力による色の変化は示さず、さらに、400 nm の光によるフォトクロミズムが抑制された。これに対し、500 nm の可視光の照射では、暗赤色へと変化した。次に、応力を除くと、暗赤色は赤色に変わった。生成した赤色は 500 nm の光を照射することで黄色に戻った。この結果はずれ応力と可視光を組み合わせることによ

って開環体から閉環体への異性化の誘起ができること示している。また、可視光によるクロミズムは 500 nm の光で特異的に起こり、450 nm や 550 nm の波長の光では起こさず、ずれ応力によって異性化波長が紫外から可視領域へと変化したことを示唆している。

ラマンスペクトル 常圧の開環体は分子中央とチオフェン環の C=C 結合のバンド(1569, 1492  $\text{cm}^{-1}$ )が観察され、閉環体では光生成した六員環の伸縮振動の 2 本のバンド(1542, 1511  $\text{cm}^{-1}$ )が開環体のバンドの間に現れる。ずれ応力下の暗赤色のラマンスペクトルは、閉環体に特徴的なバンドと開環体のバンドが、応力によって高波数にシフトし、共存した状態が観察され、振動スペクトルからも閉環体の生成が確認された。

静水圧下の光照射実験 CMTE の開環体は、2 GPa 以上で通常のフォトクロミズムは抑制されるが、5 GPa に加圧しても可視光によるクロミズムは観察されなかった。可視光による閉環体への異性化には異方的なずれ応力が必要である。

PFCP のずれ応力と光の効果 PFCP は白色の開環体と青色の閉環体の間でのフォトクロミズムが知られている。

ずれ応力下のフォトクロミズム

白色の開環体はずれ応力によってフォトク

ロミズムの抑制と、400 nm の可視光による緑色へのクロミズムを示した。生成した緑色は、減圧することで青色になり、可視光によって白色に戻った。

分光測定 ずれ応力と 400 nm の光によって生じた緑色は、ラマンスペクトルの励起光により強い蛍光を発生しスペクトルが得られない。この蛍光はずれ応力によって分子が歪んでいることを示している。可視吸収スペクトルにおいて、緑色の状態で吸収ピークが現れ、減圧後の青色では低波長に移動した。このスペクトルの変化は、紫外光を照射した閉環体がずれ応力によって緑色への可逆的な変化を示すときのスペクトル変化と同様であり、分光測定から閉環体の生成が確認された。この結果は CMTE と同様にずれ応力と可視光による閉環体への異性化を示し、ずれ応力による異性化波長の移動を示唆する。

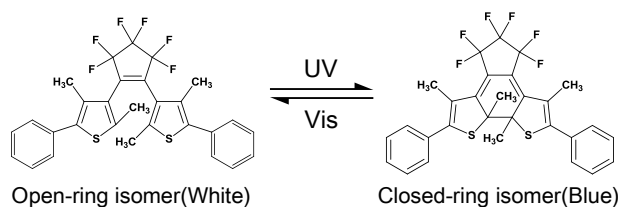


Figure 2. Photoisomerization of diarylethene PFCP

本研究では、ジアリールエテン CMTE と PFCP において、ずれ応力下にある開環体は通常の紫外光による閉環体への異性化は抑制され、代わりに CMTE では 500 nm、PFCP では 400 nm の可視光で閉環体へと異性化することを見出した。このことから、ずれ応力による異性化波長の調節の可能性を期待する。ずれ応力下の異性化の機構は明らかになっていないが、ジアリールエテンの結晶中でのフォトクロミズムには反応炭素原子間距離が関係していることが報告されており<sup>2)</sup>、本研究での、ずれ応力下の可視光による異性化の誘起には、強い異方的なずれ応力による分子構造の変化が関係していると考えられる。

1) T. Inoue, M. Inokuchi, Chem. Lett., 2015, 44, 911–913

2) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, Chem. Commun., 2002, 2804–2805

本研究は JSPS 科研費 25410101 の助成を受けたものです。