

2C19

ずれ応力によるジアリールエテン結晶の可視光誘起フォトクロミズム

(市立山口東理大・工) ○井上 健、舟浴 佑典、井口 眞

Red-Shifted Photochromism of Diarylethenes Induced by Shear stress

(Dept. of Appl. Chem., Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi)

○Takeshi Inoue, Yusuke Funasako, Makoto Inokuchi

【序】

フォトクロミック分子であるジアリールエテンは、紫外光の照射によって開環体から閉環体へと異性化、呈色し、可視光の照射によって開環体に戻り退色するフォトクロミズムを示す。

本研究では、3種のジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP (図 1) で、常圧では紫外光を必要とする開環体から閉環体への光異性化が、ずれ応力下では可視光で誘起されることを見出し、ジアリールエテンのフォトクロミズムに対する応力効果と応力下のフォトクロミズムの機構について報告する。

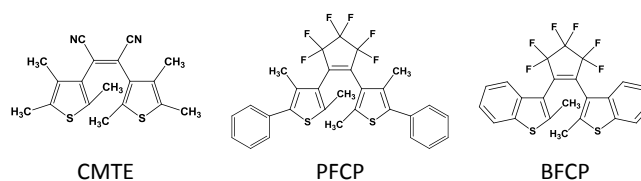


Figure 1. Molecular structure of diarylethene CMTE, PFCP and BFCP

【実験】

ジアリールエテンはヘキサンから再結晶し、乳鉢で粉末状に磨り潰した試料を用いた。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)、圧力媒体はフロリナート 70 と 77 の混合液(1:1)を用いた。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】

図 2 に CMTE の常圧(a, b)及び、ずれ応力下(c, d, e)において光照射したときの色変化と吸収スペクトルを示す。常圧の固相の黄色の開環体 (図 2(a)) には紫外域から 460 nm 付近を端とする吸収 A が見られるが、紫外光の照射によって赤色の閉環体 (図 2(b)) への異性化に伴って、520 nm に極大を持つ吸収 B が現れる。これに対して、ずれ応力が作用した開環体は僅かに橙色 (図 2(c)) となり、さらに、500 nm の可視光照射によって、暗赤色 (図 2(d)) へと変化し、紫外域の吸収 A は 530 nm までレッドシフトし、560 nm に極大をもつ吸収 B を生じた。可視光照射前のずれ応力下のスペクトル(c)には吸収 B は見られず、開環体を保持

している。スペクトル(c)から(d)への変化は、ずれ応力と可視光による閉環体の生成を示している。最後に、常圧に戻すと暗赤色から赤色(図 2(e))に変わり、吸収 A、B ともに短波長に移動し、図 2(b)に示す閉環体の形状と同一となった。また、減圧後は、500 nm の可視光照射によって吸収 B が消失し、赤色から黄色(開環体)へのフォトクロミズムも観察された。

PFCP、BFCP においてもずれ応力下の可視光による光異性化が観察された。PFCP と BFCP の開環体へずれ応力を作用させると、吸収 A の端がそれぞれ 370 nm から 440 nm、380 nm から 420 nm へと移動した。ここに 400 nm の可視光を照射することで吸収 B が現れることから、閉環体への光異性化を確認した。

上述のように、CMTE と PFCP、BFCP の結晶は、ずれ応力による吸収帯のレッドシフト

によって、CMTE で 500 nm、PFCP と BFCP では 400 nm の可視光の吸収が可能となり、紫外光に代わって可視光で光異性化が誘起されることが明らかとなった。

応力の分子構造に対する作用を考察する。ずれ応力が異性化に係る結合に強く作用することが、ラマンスペクトルから示唆された。パーフルオロ基を持つジアリールエテンは結晶中のフォトクロミズムと反応炭素原子間距離の関係性が示されており²⁾、0.42 nm 以下の PFCP (0.396 nm) は結晶中でフォトクロミズムを示すが、0.42 nm 以上の BFCP (0.435 nm) は示さない。また、BFCP の単結晶 X 線構造解析では静水圧による炭素間距離の短縮が報告されている³⁾。これらの報告から BFCP はずれ応力による吸収帯のレッドシフトに加えて、炭素間距離が短くなることで、常圧では観察されない固相でのフォトクロミズムを誘起できたと考えられる。炭素間距離の短縮は CMTE や PFCP でも起きていると考えている。応力下の可視光誘起フォトクロミズムは、等方的な静水圧では観察されず、異方的なずれ応力を必要とすることを示している。

発表では、3 種類のジアリールエテンのずれ応力下のフォトクロミック特性を色の変化と光学スペクトルから報告し、ずれ応力下の可視光誘起フォトクロミズムの機構について考察する。

1) T. Inoue, M. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 671.

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

3) C. H. Woodall, S. K. Brayhaw, S. Schiffrers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 2119.

本研究は JSPS 科研費 25410101 の助成を受けたものです。

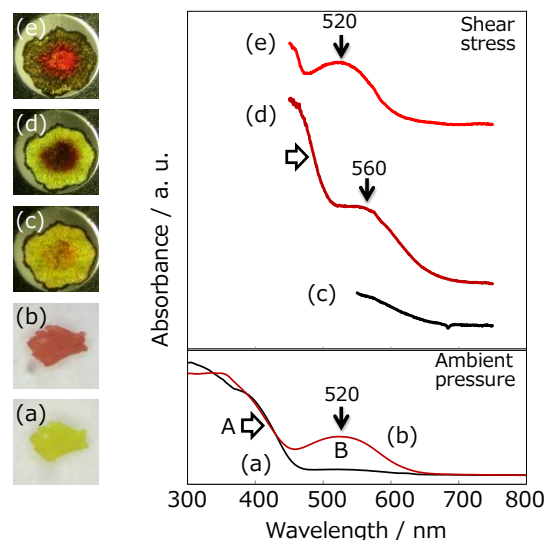


Figure 2. Coloration and Absorption spectra of CMTE: (a) the open-ring and (b) closed-ring isomers in KBr pellets; (c) the open-ring isomer under shear stress (d) the 500 nm light-induced colored state under shear stress; and (e) after releasing stress to ambient pressure.