4D08

メカニカル結晶の緩和現象

[1]九大先導研
○五島健太[1]，谷文都[1]

Relaxation of photo-mechanical crystals

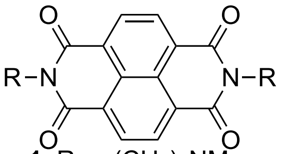
○Kenta Goto[1], Fumito Tani[1]
[1] *Institute for Materials Chemistry and Engineering (IMCE), Kyushu University, Japan*

【Abstract】 We prepared a new class of photo-actuators: The photomechanical properties can be switched by structural phase transition. Upon irradiation of the light (λ = 370 nm), the crystal **2** quickly showed photo-mechanical response with a narrow displacement, however, when heated, the crystal **2-H** responded slowly in back and forth mechanical motion. The phase transition of **2** was clearly found to be transformation of the molecular alignment from orthogonally stacking fashion (*H*-aggregate) to parallel stacking (*J*-aggregate) of the molecule. The spin system structures of irradiated crystals are also different between before and after phase transition. While crystals of **2** have two spin systems, crystals of **2-H** showed a high symmetrical spin system structure. The relaxation of spin species was evaluated by using stretched-exponential function. Crystals of **2** were found to be broad distribution including multiple relaxations. Contrary to this, crystals of **2-H** have a narrow distribution with being close to a single relaxation.

【序】

我々は光化学反応によりラジカルを生じる芳香族ジイミド類の機械的応答に位置づけられる新しい光メカニカル効果を見いだした．側鎖にアルキルアミン部位を有するナフタレンジイミド**1**は，固体状態で光照射によりラジカル種の生成に伴う色調変化を示す．**1**およびそれら誘導体の結晶は光による機械的応答を示す．**1**のラジカルアニオン種間の静電反発，ラジカルアニオンおよび混合原子価積層体の形成に伴う結晶中での分子の再配列が屈曲に関係していると考えられる[1]．

今回，側鎖アルキル基の炭素数を４つにした化合物 **2** が相転移を生じ，高次構造の変化を起こすことが分かった．結晶中で **2** は分子と分子が交互に交差した積層構造を形成するが，転移後(**2-H**)には平行に積層した構造へと変化する．この配列の違いのためか，光照射による機械的応答は転移前後で異なった挙動を示す．**2** の結晶は光照射によりすみやかに光照射方向に屈曲して応答を示すのに対して，転移後 **2-H** の結晶は光照射方向へと屈曲後，逆方向に屈曲する．その応答は非常に緩やかである．応答の速さに関して，薄膜での UV-Vis-NearIR スペクトルの速度論的解析はこれを支持した．光照射時のスピン構造および緩和について精査した．ESR の結果を中心に報告する．


1: R = -$(CH_2)_2NMe_2$
2: R = -$(CH_2)_4NMe_2$

【実験】

アセトニトリルからの再結晶により化合物**2**の結晶を得た．転移温度は 105 °C であった. 120 °C にて熱処理したものを **2-H** として測定に用いた. ERR は Bruker ELEXSYS E500 分光器にて記録した(X band, 100 kHz mod.). 水銀ランプに 370 nm のバンドパスフィルターを通して光源に用いた.

【結果・考察】

化合物 **2** の結晶は 105 °C にて構造相転移を生じる．結晶中，**2** は分子と分子が交互に交差した積層構造を形成するが，転移後(**2-H**)には平行に積層した構造へと変化する．CPMAS ^{13}C NMR から転移後は高い対称性を有していることが分かった．光照射による応答も異なる．前者は速やかに屈曲運動をするのに対して，後者は秒から分オーダーの緩やかな運動であった．

光メカニカル結晶の緩和について調べるため ESR の測定を行なった．Fig. 1a) は光照射後のスペクトルである．転移前 **2** の低温相のスピン構造は 2 種存在する．そのうち一方が $g_{\perp}$ = 2.0040, $g_{/\!/}$ = 2.0018, FWHM = 0.059 mT のスピン種，もう一方は g_{zz} = 2.0044, g_{yy} = 2.0030, g_{xx} = 2.0018, FWHM = 0.030 mT のスピン種であり，それぞれが 1:0.25 の割合で存在する．転移後 **2-H** では大きく異なる．そのスピン構造は $g_{\perp}$ = 2.0043, $g_{/\!/}$ = 2.0022, FWHM = 0.058 mT と対称性が高くなっていることが分かった．

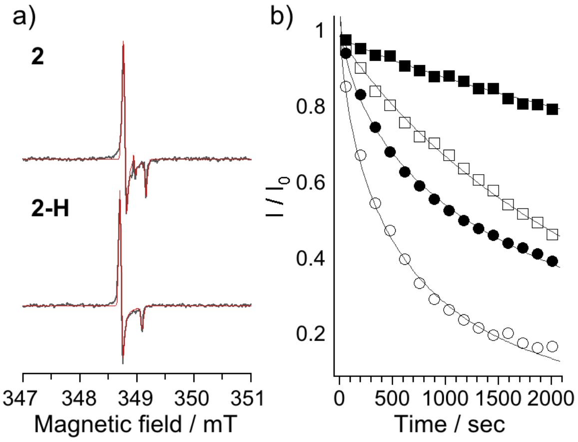


Figure 1. a) The X-band solid state ESR spectra of **2** (top) and **2-H** (bottom) after photo irradiation (λ = 370 nm, 34 sec). Spectra were recorded at an anaerobic condition. Red traces represent the simulated spectra. b) Decay of ESR signal intensity of **2** and **2-H** at an ambient (**2**:○; **2-H**:□) and an anaerobic condition (**2**:●; **2-H**:■), respectively. The lines were drawn by curve fitting based on stretched-exponential function.

次に，大気下および嫌気下で **2**, **2-H** の結晶に光照射を 30 分行なったのち，ESR シグナルの減衰を記録した(Fig. 1b)．得られた減衰曲線は stretched-exponential 関数にて解析した．規格化した強度(I/I_0)は次のように現せられる．$I / I_0 = \exp[-(t/\tau_0)^{\beta}]$．ここで τ_0 は有効緩和時間，β は 0 から 1 の間の指数である．低温相 **2** の β は大気下および嫌気下で 0.59~0.61 であったのに対して，高温相 **2-H** の β は 0.83 から 0.92 の間であった．またその有効緩和時間 4 倍強であった．すなわち **2** は広い分布をもった多成分の緩和過程を有しているのに対して，**2-H** は非常に狭い分布で単緩和に近いことが分かった．この長い緩和時間に対応して，**2-H** の結晶は非常に緩やかな応答を示す．

今回の研究を通して，緩和過程は機械的応答を評価するのに重要な因子であることが分かった．このような機械応答の評価は，結晶の巨視的応答と分子レベルのシグナルとの結びつけを理解する上で手がかりになるのではないかと思われる．

【参考文献】

[1] Y. Matsunaga, K. Goto, K. Kubono, K. Sako, T. Shinmyozu, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7309.

（謝辞）ESR の測定は分子科学研究所の中村敏和先生，浅田瑞枝先生にご協力いただきました．お礼申し上げます．