

2P126

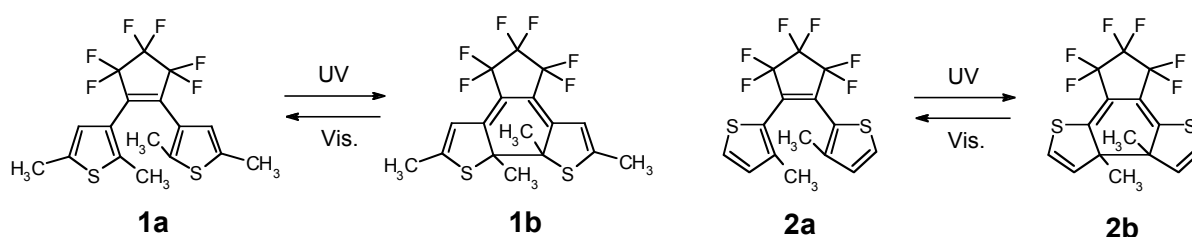
振動分光法によるジアリールエテン結晶のフォトクロミック反応の研究

(九大院理, 九大院工*, 阪市大院工†) ○齊田 謙一郎, 小林 厚志, 深港 豪*, 小島 誠也†,

入江 正浩*, 北川 宏, 関谷 博

【序】ジアリールエテン類は光耐久性と熱的安定性をもつ有機フォトクロミック分子であり、光機能素子への応用の期待から世界中で広範な研究が行われている。さらに近年、ジアリールエテン単結晶で光照射に伴う表面形態変化が報告され¹⁾、結晶状態で起こるフォトクロミック反応に強い興味を持たれている。しかしながら、結晶中では不均一に反応が生じるために、反応生成物の定量化や反応ダイナミクスの解明は容易ではない。分子振動には分子構造と周囲の環境についての情報が含まれていることから、振動分光法を用いて、ジアリールエテンの結晶におけるフォトクロミック反応生成物と中間体の構造の調査、反応収率の定量化、及びエネルギーの散逸機構の解明を目指している。

【実験】今回の実験には DMTF (1) および BMTPF (2) の2種のジアリールエテンの微結晶を用いた。それらの試料は合成し、クロマトグラフィーによる精製後に結晶化させた。得られた結晶はそれぞれ開環体 **1a**, **2a** の分子で構成されており無色であるが、紫外光を照射すると閉環体 **1b**, **2b** 分子へと異性化して着色する。また可視光を照射すると無色に戻る。照射光源には強く集光させたキセノンショートアークランプを用い、東芝 UV-D33S グラスフィルターを併用し紫外光を、同 Y-45 グラスフィルターを併用し可視光を得た。光照射前後の結晶についてラマンスペクトルの測定を行った。



【結果と考察】**1a** 結晶へ紫外光を照射すると濃紫赤色に着色した。紫外光照射前後に測定したラマンスペクトルの形状には僅かに差が見られた。その差ラマンスペクトルを図1 a) に、密度汎関数理論による量子化学計算 (B3LYP/6-31G** レベル) から求められた閉環体の理論スペクトルを図1 b) に示す。両者の比較から、UV 照射前後に見られた差は、**1b** 分子の C=C 対称伸縮を伴うモードが現れたことによるものであると分かった。また、ラマン遷移の理論強度と実測のスペクトル強度の変化を比較し、ラマン散乱が生じている空間領域において、**1a**→**1b** への閉環反応収率は約3%と見積もった。

BMTPF に関しては **2b** のみで構成される結晶が作成できるので、**2b** 結晶に可視光を照射し、退色反応の前後でラマンスペクトルを測定した。図2に示す。可視光照射後には、照射前に見ら

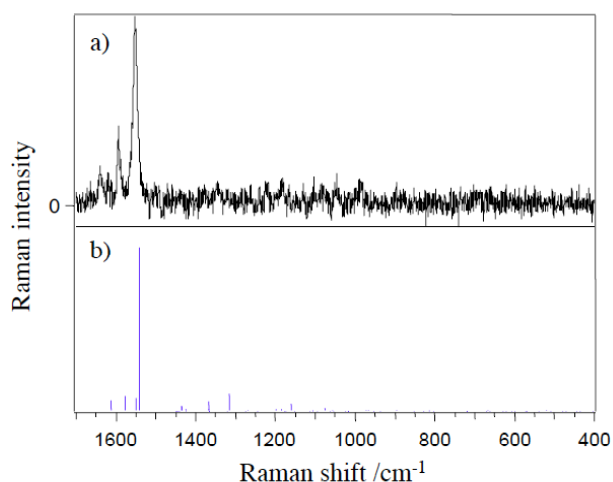


図 1. a) **1a** 結晶の UV 照射前と照射後のラマンの差スペクトル, b) 量子化学計算による **1b** 分子の理論ラマンスペクトル.

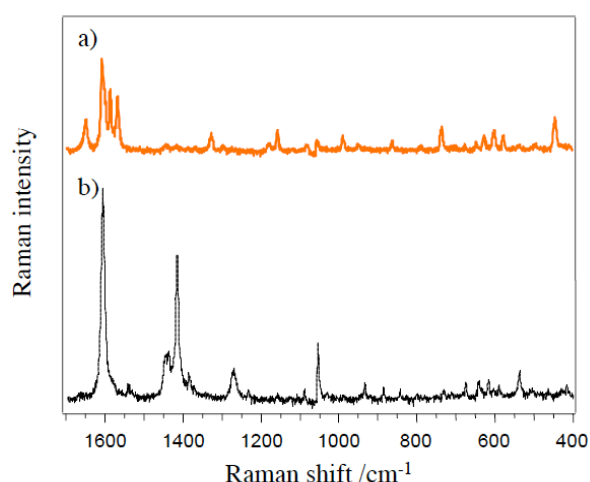


図 2. a) **2b** 結晶から得られたラマンスペクトル, b) 可視光照射後に得られたラマンスペクトル.

れた **2b** 分子に特徴的な振動バンドが消滅しており, **2a** 分子に特有の振動バンドが強く現れている. このことからラマン散乱の生じている空間領域においてほとんどの分子が異性化したものと考えられる. また **BMPF** についても **2a**→**2b** への閉環反応を調査したが, 紫外光照射前後でラマンスペクトルには差が見られなかった. このように結晶中での閉環反応収率が低い理由として, 生成した閉環体分子も紫外部に吸収をもつため, 結晶内部での紫外光の減衰が主な原因であると考えられている. しかしながら, 強いレーザー光を照射した場合でも閉環反応収率は 10%程度という報告もあり²⁾, 結晶内部における励起光の減衰だけでは説明がつかない.

これまでの結晶におけるフォトクロミック反応効率の研究において, 光異性化反応によって生成した高振動状態の分子のエネルギーの散逸機構が, 結晶中と溶媒中ではどのように異なるかについては注目されてこなかった. ジアリアルエテンの閉環体は開環体に対してエネルギー的に高いため, 閉環反応によって生成した”hot”な分子のエネルギーが他の分子に効率良く散逸しない場合には開環体への逆反応が生じ, 閉環反応収率を低下させることが予測される. また, 結晶の大きさによってエネルギー散逸効率に違いが生じることが予測される.

図 3 に作成した **DMTF** の薄膜微結晶を示す. このような薄膜微結晶では高変換率の結晶状態フォトクロミック反応が生じるので³⁾, サイズの大きな結晶における変換効率及びエネルギー散逸機構について二つの系を比較しながら調査し, 結晶中の閉環反応効率の低下の原因についての解明を試みている.

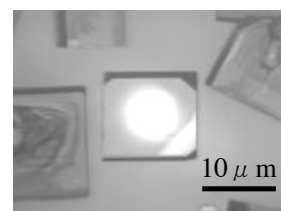


図 3. **1a** 分子の薄膜微結晶.

1) Irie et al., *Science*, **291**, 1769 (2001)

2) 田中義人, 特定領域研究「極微構造反応」, ホームページ (<http://www.gokubi.net/>)

3) Kobatake et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2148 (2005)