

Pentaarylbiimidazole(PABI)結晶の フォトクロミック特性

SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

可逆的に光異性化するフォトクロミック化合物の中には、その単結晶が光照射により可逆的な屈曲を示すものがある。これまでに小島らは、Azobenzene、Salicylideneaniline、Furylfulgideなどのフォトクロミック結晶の光屈曲を報告した[1-3]。このようなフォトメカニカル結晶はアクチュエータなど様々な応用が期待されている。しかし、屈曲に少し時間を要するため、実用化には、より高速で屈曲する結晶の開発が必要となる。阿部らは、溶液中でマイクロ秒単位の高速フォトクロミズムを示すPentaarylbiimidazole (PABI) を報告した (Scheme 1) [4]。

このため本研究では、高速フォトメカニカル結晶の開発を最終目的とし、その前段階としてPABI結晶におけるフォトクロミック特性を調べた。

■ 活動内容

1. 実験

PABI **1a**、**1b**を文献[4]に従って合成し、再結晶法により結晶を作製し、結晶構造解析を行った。作製した結晶のUV-Vis拡散反射スペクトル測定、ESRスペクトル測定、及び時間分解IR(TR-IR)スペクトル測定をそれぞれ行い、フォトクロミック特性を調べた。

2. 結果

● UV-Vis拡散反射スペクトル測定

室温下でスペクトル測定を行った結果、**1a**、**1b**結晶ともにUV(365 nm)照射前後でスペクトルの変化は確認できなかった。

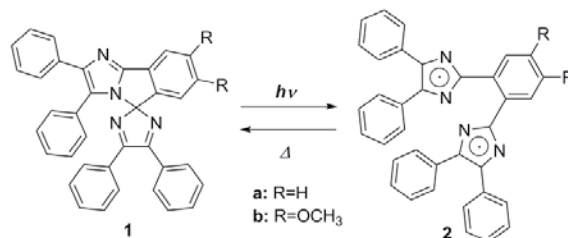
● ESRスペクトル測定

室温で**1a**、**1b**結晶にUVを照射してもシグナルは観測されなかった。一方、78Kではラジカル**2a**、**2b**が発生していることが確認でき、PABIは結晶においても高速フォトクロミズムを示すことが分かった。

● 時間分解IR(TR-IR)スペクトル測定

PABI **1a**結晶のTR-IRスペクトル測定を行い、UV励起後に新たに生じた1598cm⁻¹の吸収ピークにおける減衰曲線より、ラジカル種の寿命(半減期)は5.7μsと決定された (Figure 1)。溶液中でのPABI **2a**の半減期が2.0μsであり、結晶では溶液に比べ半減期が長くなることが分かった。

PABI **2b**結晶についても、ラジカル種の半減期が120μsと決定され、溶液中での半減期101μsに比べ長くなっていることが分かった。



Scheme 1. Photochromism of PABI.

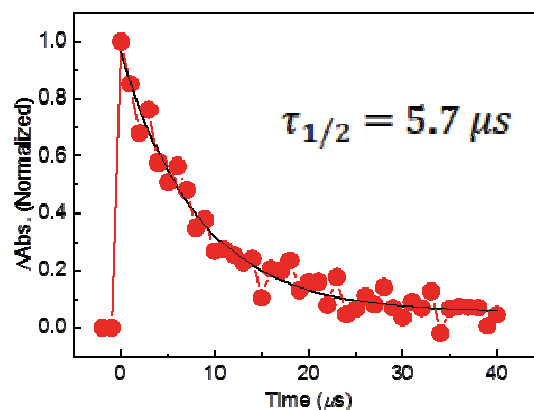


Figure 1. Decay time of PABI **2a** crystals at 1598cm⁻¹ after UV (355nm) excitation.

結晶構造解析の結果、PABIの5つのアリール環および2つのイミダゾール環は互いにねじれた構造をとっていることが分かった。分子が密集している結晶内では分子の動きが制限されるために、溶液中に比べラジカル種の寿命が長くなったと考えられる。

■ 参考文献

- 1) H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6890-6891.
- 2) H. Koshima, K. Takechi, M. Shiro, D. Hashizume, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11423-11425.
- 3) H. Koshima, N. Ojima, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 107-109.
- 4) H. Yamashita, J. Abe, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 468-471.

代表発表者 小宮 潤 (こみや じゅん)
所 属 早稲田大学大学院 先進理工学研究科
ナノ理工学専攻 ナノキラル科学研究室
問合せ先 〒162-8480 東京都新宿区若松町 2-2
先端生命医科学センター02C213 号室
TEL & FAX: 03-5369-7327
E-mail: comjun87@akane.waseda.jp

■キーワード: (1) フォトクロミック化合物
(2) Pentaarylbiimidazole (PABI)
(3) 高速フォトメカニカル結晶
■共同研究者: 田中誠一, 東京工業大学 総合理工学研究科
恩田健, 東京工業大学 総合理工学研究科
小島秀子, 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構
朝日透, 早稲田大学 先進理工学研究科