

P605

1,2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン 単結晶フォトクロミズムの X 線構造解析

九州大学大学院工学研究院 山田太郎・小島誠也・入江正浩

【序】表題化合物 1 の単結晶はフォトクロミズムを示す。この結晶中にはコンフォメーションの異なる二分子が存在する。いずれの分子も、フェニルチオフェン環がアンチパラレルコンフォメーションを取っており、反応点である炭素間の距離が 3.529(6) Å (A 分子)、3.606(6) Å (B 分子) と光閉環反応が進行するのに十分近い。1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン単結晶フォトクロミズムの X 線構造解析に用いたのと同様に、偏光照射により変換率を上げ、この二分子の間に光閉環反応性の違いが見られるかどうかを検討した。この場合、同一条件下で構造と反応性の相関についての知見を得ることができる。

【実験】薄結晶の可視紫外の吸収スペクトルから光照射条件を決定した。結晶中の分子の長軸方向(b 軸)と垂直な方向に対して結晶の吸収端の波長である 390 nm の直線偏光を 24 時間照射した後、-160 °C で X 線結晶構造解析を行った。

【結果・考察】X 線構造解析により得られた A 分子の分子構造図を図 1 に示す。占有率から変換率は A 分子で 5%、B 分子で 2% と見積もられ、両者の光閉環反応性に違いがあることが分かった。そこで、室温の結晶構造座標を元に、二分子の電子遷移モーメントを計算した。その結果、A 分子のほうが、電子遷移モーメントが長波長側にシフトしている事が認められた、A 分子が選択的に光励起されていることが変換率の違いに現れたと考えられる。

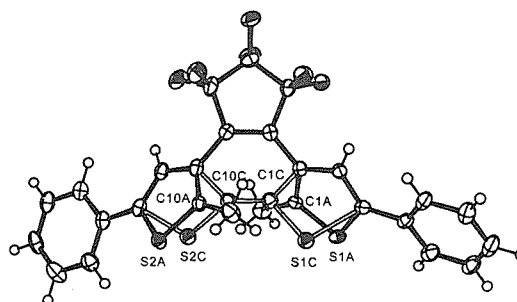


図 1 紫外光照射後の分子構造図

P606

単結晶フォトクロミズムの反応機構

CREST・九大院工 ○小島誠也・Thorsten Lifka・入江正浩

【目的】結晶状態では、分子が固定され特定の反応のみ選択的に起こるため、高い量子収率が期待され、また繰り返し耐久性も高くなる。本研究では、単結晶フォトクロミズムの反応機構を明らかにすることを目的として、1,2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン誘導体の光閉環・光閉環反応性を検討した。

【実験および結果と考察】単結晶 1a、2a および 3a はヘキサンから再結晶して得た。無色の結晶 1a、2a および 3a に紫外光を照射すると、青色に着色した。着色した結晶は 100°C においても安定であり退色しないが、可視光照射により元の無色の結晶へと戻った。着色した結晶の偏光吸収スペクトルを測定すると吸収に異方性が観察され、結晶状態で反応が進行していることが確認された。単結晶の光着色速度の温度依存性を測定したところ、-50~70°C でほぼ一定の値を示した。単結晶状態における光閉環反応の活性化エネルギーはほぼ 0 であることを示している。光閉環反応の活性化エネルギーは単結晶状態において 5~10 kJ/mol と求められた。また、1b の熱閉環反応の活性化エネルギーは 139 kJ/mol と求められ、閉環体が熱的に非常に安定であることが確認された。以上のことから、1 の単結晶フォトクロミズムのエネルギーダイアグラムは図のようになる。

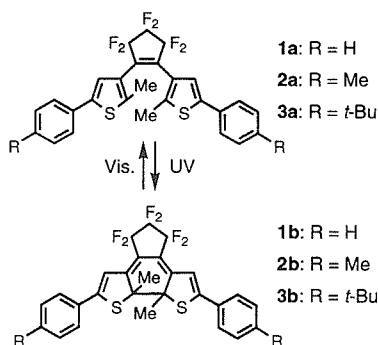


表 3-メチルペンタン (MP) 中および結晶状態での光閉環・光閉環反応の活性化エネルギー

化合物	閉環反応 (kJ/mol)		閉環反応 (kJ/mol)	
	in MP	in crystal	in MP	in crystal
1	0	0	15.9	6.9
2	0	~3.8	16.1	4.8
3	0	0	—	9.8

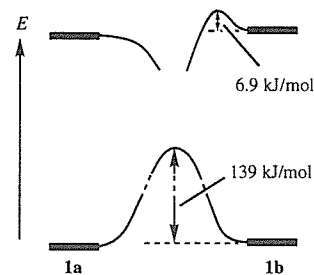


図 結晶 1 のフォトクロミック反応のエネルギーダイアグラム