

高圧力下におけるフリルフルギド分子の光学特性

横国大院、友常秀二、関谷隆夫

Optical properties of furylfulgide molecules under high pressures

Graduate school of Engineering, Yokohama National University

Shuji Tomotsune, Takao Sekiya

Abstract

The pressure effect on photochromic furylfulgide molecules has been investigated using diamond anvil cell through the measurement of optical absorption under high pressures. The pressure-induced isomerization ($E \rightarrow C$ and $C \rightarrow E$) is never observed up to 7.0 GPa on E-and C-form molecules. The absorption bands shift to low photon energy side and decrease in intensity with increasing pressure. The photochromism of furylfulgide molecules measured under 1.0, 3.0 5.0 GPa shows that C-form is more stable than E-form.

1. 序章

フォトクロミズムとは、異なる吸収スペクトルを持つ異性体間に起こる可逆的な変化のうち、少なくとも一方向の過程が電磁波の吸収によって誘起されるような現象（つまり、光照射によって物質の色が変化し、何らかの方法で元の戻る現象）である。

本研究ではフォトクロミック化合物であるフリルフルギド

[2-[1-2,5-dimethyl-3-furyl]-2-methylpropylidene]-3-isopropylidene succinic anhydride]を用いた。このフリルフルギドは Fig.1 に示す分子構造を持ち、紫外域に吸収帯を持つ無色の開環体（E-form）、可視域に吸収帯を持つ赤色の閉環体（C-form）が存在する。Fig.2 にフリルフルギドのフォトクロミズムを示した。二つの異性体はいずれも室温、常圧において安定で、光によってのみ異性化する。

二つの基底状態を持つ分子が励起状態から緩和する過程で、その分子間相互作用の大きさにより、ドミノ現象と呼ばれる集団的かつ協力的な異性化（光誘起相転移）が起こる可能性があることが指摘されている[1]。そこで、我々は異なる二つの基底状態を持つフォトクロミック化合物に注目し、その単結晶に圧力を加え

分子間相互作用を制御し、光誘起相転移の可能性を検討している。

以前の研究では[2]では、このフリルフルギド単結晶に圧力を加えて分子間相互作用を制御し、E-form 単結晶に紫外光を

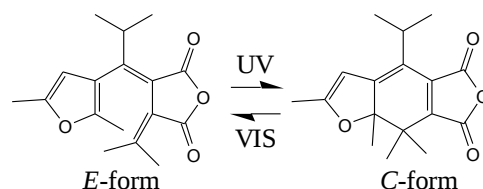


Fig.1 フリルフルギドの分子構造

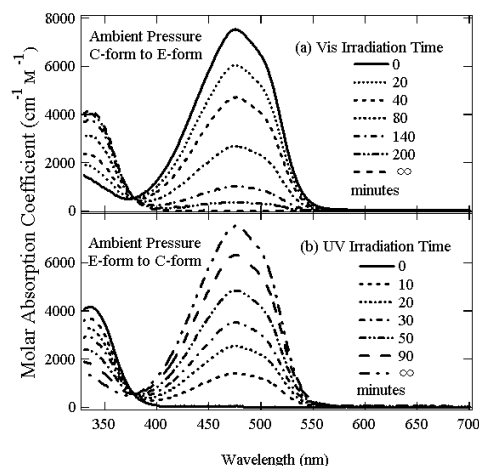


Fig.2

フリルフルギドのフォトクロミズム

照射したときの C-form の吸収帯の変化を調査した。この結果、2.3GPa で C-form の吸収強度の増加が確認できたが、光誘起相転移を明確に示す証拠は得られなかった。

そのため今回の研究では、高圧力下でのフリルフルギドを用いた光誘起相転移の可能性を改めて探る目的で、フリルフルギド分子間の分子間相互作用のない単分散したフリルフルギド分子に圧力を加え、分子レベルの光学特性の圧力依存性を調査した。

2. 実験方法

本実験ではフリルフルギドのヘキサン溶液を試料として用いた。高圧力の発生には Diamond Anvil Cell (DAC)を用いて、ステンレス製ガasketとダイヤモンドに挟まれた空間に試料を入れて吸収スペクトルを測定した。試料室内の圧力はルビー蛍光法[3]により求めた。測定は全て室温で行った。

E-form のヘキサン溶液と C-form のヘキサン溶液に高圧力を加えたときの吸収スペクトルをそれぞれ測定した。さらに圧力がフォトリソミズムに与える影響を調査するため、1.0、3.0、5.0GPa において C→E-form へ異性化をさせるため C-form に可視光 (513nm) を照射して照射時間ごとの吸収スペクトルを測定した。その後、E-form から C-form へ異性化させるため紫外光 (375nm) を照射して同様に照射時間ごとの吸収スペクトル測定を行った。

なお、高圧力下でのモル吸光係数を直接求めるのは困難なため、常圧力下でのモル吸光係数を用いて補正した。

3. 結果と考察

3-1. 吸収スペクトルの圧力依存性

Fig.3(a)に E-form のヘキサン溶液に圧力を加えた時の吸収スペクトルの変化を示した。圧力の上昇とともに E-form の吸収帯は 350nm 付近から 380nm 付近までシフトし、バンド幅が広がった。0.02~1.0GPa

では吸収強度が増加したが、1.0~7.0GPa では減少した。7.0GPa まで加圧しても可視域の C-form の吸収帯は現れなかったことから、7.0GPa 以下では圧力による E-form から C-form への分子異性化は起きない。

Fig.3(b)に C-form のヘキサン溶液に圧力をかけた時の吸収スペクトルの変化を示した。圧力の上昇とともに C-form の吸収帯は 480nm 付近から 540nm 付近までシフトし、バンド幅が広がった。0.1~1.0GPa では吸収強度が増加したが、1.0~6.5GPa では減少した。0.1~1.0GPa では C-form の吸収帯に二つの肩が観測できたが、1.5~6.5GPa では単一の吸収帯の形状を示した。6.5GPa まで加圧しても E-form の吸収帯は現れなかったことから、6.5GPa 以下では圧力による E-form から C-form への分子異性化は起きない。

この圧力による効果を定量的に調査するため Fig.4 に E-form と C-form の吸収極大値を示す光子エネルギーとそのモル吸光係数 ϵ_{max} の圧力依存性をそれぞれ示した。Fig.4(a)より C-form は 0.1~1.0GPa までは ϵ_{max} が急激に増加し、1.5~6.5GPa では緩やかに減少した。E-form は 0.1~1.0GPa では ϵ_{max} がやや増加し、1.0~7.0GPa ではやや減少傾向にあった。C-form、E-form とも 1.0GPa 前後で ϵ_{max} の値と傾きが急激に変化しているのは 1.02GPa で溶媒のヘキサンが固化[4]する影響によるものと考えられる。溶媒が固化した後の ϵ_{max} の値は安定してほぼ直線的に減少することが判明した。Fig.4(b)から圧力の増加に伴い E-form の吸収帯がレッドシフトするが、高圧力になるほどそのシフト量が減少する。Fig.4(c)から圧力の増加に伴い C-form の吸収帯がレッドシフトするが、高圧力になるほどそのシフト量が減少する。

3-2. 高圧力下でのフォトリソミズム

高圧力下で C-form から E-form へ異性化させるため C-form のヘキサン溶液に可視光照射をしたときの吸収スペクトルの照射時間変化を Fig.5 に示した。1.0GPa では可視光照射によって 400~550nm 付近の C-form の吸収帯が完全に消失し、350nm

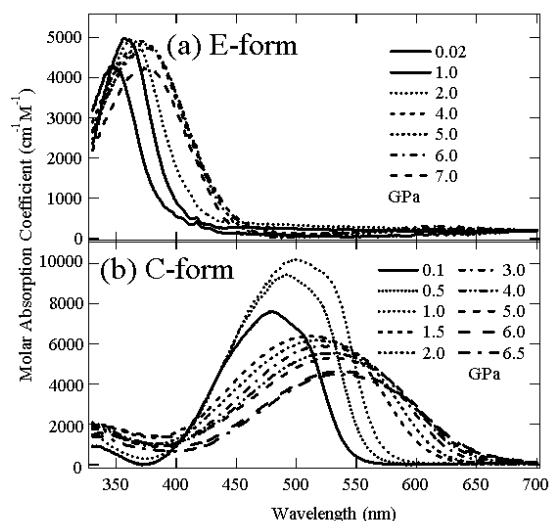


Fig.3 (a)E-form の吸収スペクトルの圧力依存性
(b)C-form の吸収スペクトルの圧力依存性

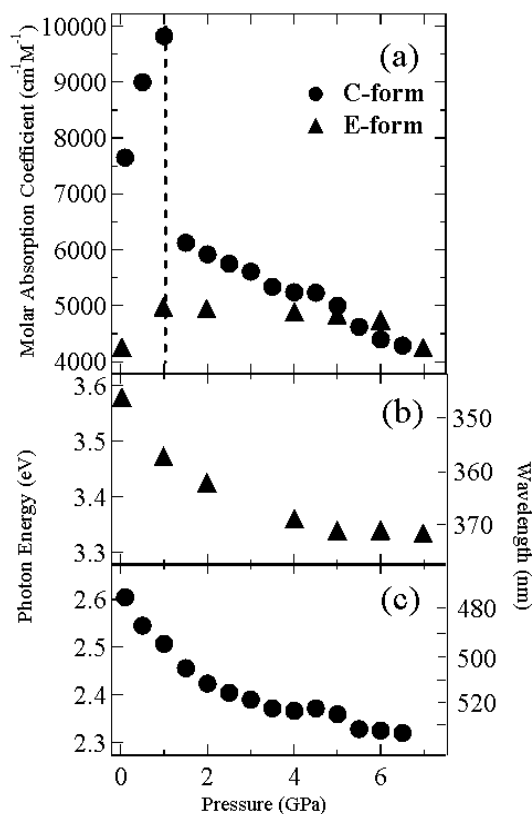


Fig.4 (a) ϵ_{max} の圧力依存性
(b) E-form の吸収帯のレッドシフト
(c) C-form の吸収帯のレッドシフト

付近の E-form の吸収帯の増加があるので C-form から E-form への異性化が確認できた。3.0, 5.0GPa では C-form に十分な時間可視光照射を行って E-form へ異性化を促しても、C-form の吸収帯は完全に消失しないことが判明した。これは異性化に寄与しない分子の存在を示している。この傾向は高圧力ほど顕著であった。

そこで高圧力下で可視光照射によって C-form から E-form に異性化できる分子数を調査した。Fig.5 において可視光照射時間 t での吸収帯の面積 $A(t)$ を $A(t) = \int \alpha_t(E) dE$ として、 $\frac{A(0) - A(t)}{A(0)}$ を

Fig.6 にプロットした。これから可視光照射によって C-form から E-form に異性化した分子の割合が求められる。Fig.6 において、 N_0 を高圧力下で可視光照射によって C-form から E-form へ異性化可能な分子の割合、 k を C-form から E-form へ異性化

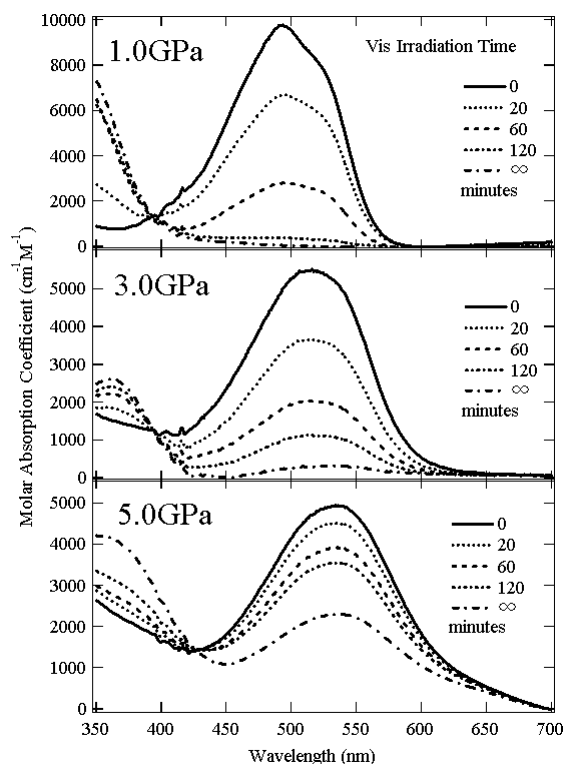


Fig.5
高圧力下で C-form に可視光を照射したときの吸収帯の変化

するときの反応速度定数とすれば、 $N_0[1-\exp(-kt)]$ でフィッティングできる。フィッティングにより得られたパラメーターを Table.1 に示した。 k は時間当たりの異性化の確率を示しているので、Table.1 から圧力の増加に伴い N_0 と k の値が減少していることより、高圧力下では可視光照射によって C-form から E-form へ異性化可能な分子数が減少し、時間当たりの異性化の確率が下がる。これは高圧力下で E-form より C-form の方が安定したためと推測できる。これを裏付ける定性的な根拠として、閉環体である C-form は開環体である E-form と比較して分子自由体積が小さいためと考えられる。

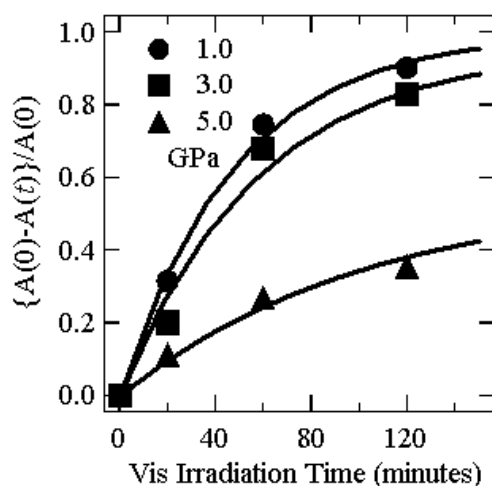


Fig.6 高圧力下において可視光照射によって C→E-form に異性化した分子の割合

Table.1 フィッティングパラメーター

N_0 ; C→E-form に異性化可能な分子の割合

k ; C→E-form に異性化する時間当たりの確率

	N_0	k
1.0GPa	1.00	0.0209
3.0GPa	0.959	0.0172
5.0GPa	0.554	0.00974

4. まとめと今後の展望

フリルフルギド分子の単分散状態での光学特性の圧力依存性を調査した。高圧力下では E-form と C-form の吸収帯が圧力の増加に伴いレッドシフトした。高圧力下で溶媒が固化した後は E-form と C-form の吸収極大値のモル吸光係数が直線的に減少した。圧力によって E-form、C-form 間の分子異性化は起こらない事が明らかになった。高圧力下で測定したフォトクロミズムは、高圧力下では可視光照射による C-form から E-form へ異性化可能な分子の割合が減少し、C-form から E-form へ異性化し難くなることを示した。高圧力下では E-form より C-form のほうが安定であることが推測できた。

今後は高圧力下における分子間相互作用の増大を利用するため、単結晶を試料として用いる。高圧力下で単結晶のフォトクロミズムを測定し、高圧力が異性化に及ぼす影響を評価して、光誘起相転移の可能性を探る。

5. 参考 文献

- [1] K. Koshino, T.Ogawa, J. Phys. Chem. Solids., **60**, (1999), 1915
- [2] T. Sekiya, T. Fujita, S. Ohta, and S. Kurita, phys. stat. sol.(b)., **223**, (2001), 335
- [3] M.K.Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner and D.J. Steinberg, J. Appl. Phys., **49**, (1978), 3276
- [4] 第5版 実験化学講座 4 熱・圧力 p506