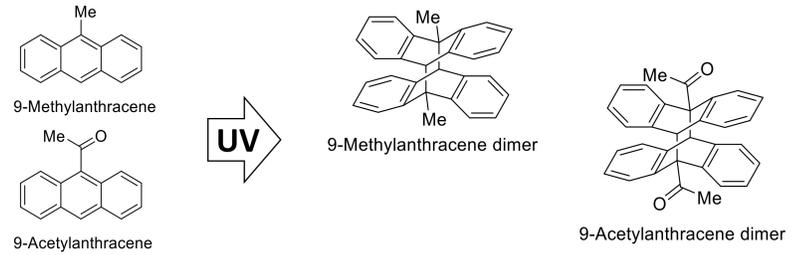


アントラセン誘導体結晶の紫外光照射による二量化反応とフォトサリエント現象についての調査・研究

Y200448 河原咲来, Y200451 神波碧, Y200552 山本航平

〈目的〉

9-メチルアントラセンの結晶に光を照射すると二量化が起こり、発光色の変化・フォトサリエント現象・屈曲現象などがみられることが報告されている。そこで9-メチルアントラセン、及び構造が類似している9-アセチルアントラセンを用い、各誘導体の結晶に紫外光を照射した際の様子を観察した。その結果、9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンともに発光色に変化し、結晶が割れるフォトサリエント現象を示した。結晶に紫外光の照射を行うことで、なぜこのような反応がみられるのか不思議に思い、非常に興味を持った。そこで、X線回折法(XRD)及び核磁気共鳴分光法(¹H NMR)測定を行い、紫外光を照射する前後で9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの分子がどのように反応するのかを調査した。

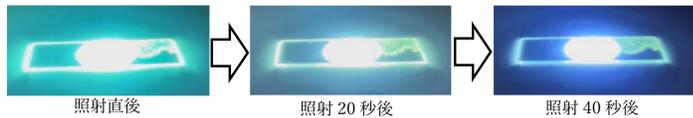


(1) 紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察

〈発光色変化〉

9-メチルアントラセン21 mg、9-アセチルアントラセン42 mgにヘキサンをそれぞれ0.2 mL加えて加熱して溶解させた後、ガラス基板にキャストして結晶膜を作製した。作製した9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの結晶薄膜に365 nmの紫外光を照射しながら発光色を観察した。その様子を図1に示す(以下紫外光照射をすべて365 nmとした)。

〈9-メチルアントラセン〉



〈9-アセチルアントラセン〉

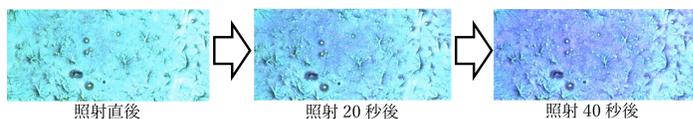


図1. 9-メチルアントラセン(左)、9-アセチルアントラセン(右)の紫外光照射による発光色変化

〈フォトサリエント現象〉

9-メチルアントラセンに紫外光を照射した際に観察されたフォトサリエント現象を図2に示す。

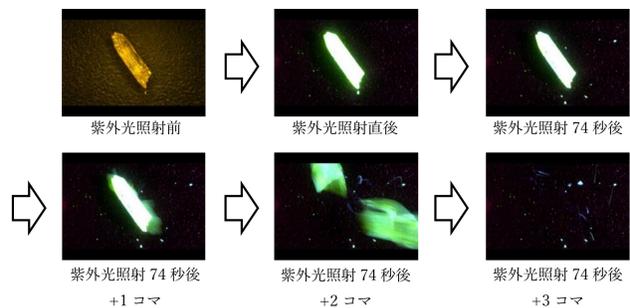


図2. 9-メチルアントラセンのフォトサリエント現象

9-アセチルアントラセンに紫外光を照射した際に観察されたフォトサリエント現象を図3に示す。

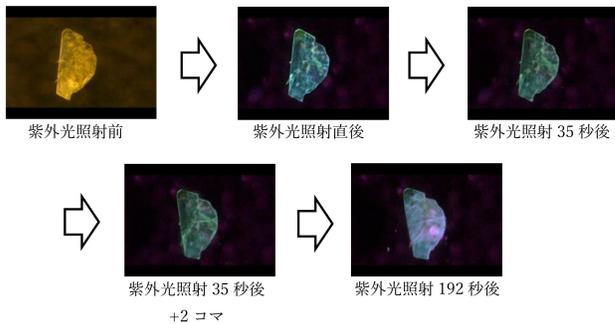


図3. 9-アセチルアントラセンのフォトサリエント現象

(2) 結晶の物理データの測定結果

〈XRD測定〉

キャスト法で作製した結晶薄膜に紫外光を照射した際のXRD測定を行った。9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの紫外光照射前及び紫外光照射時のXRD測定結果を図4に示した。なお照射時間は10分及び20分とした。

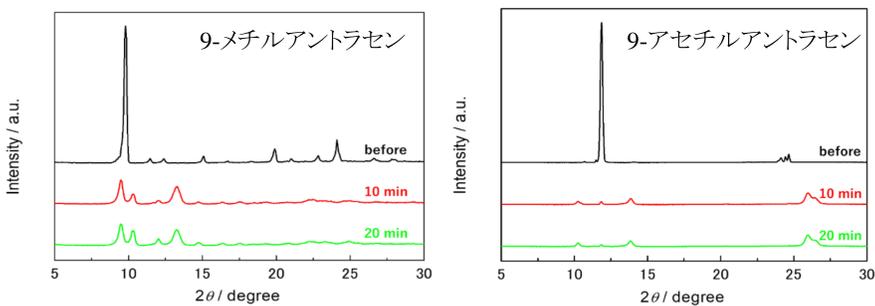


図4. 9-メチルアントラセン(左)、9-アセチルアントラセン(右)のXRD測定結果

〈¹H NMR測定〉

結晶状態の9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの紫外光照射前後の¹H NMR測定結果を図5に示す。

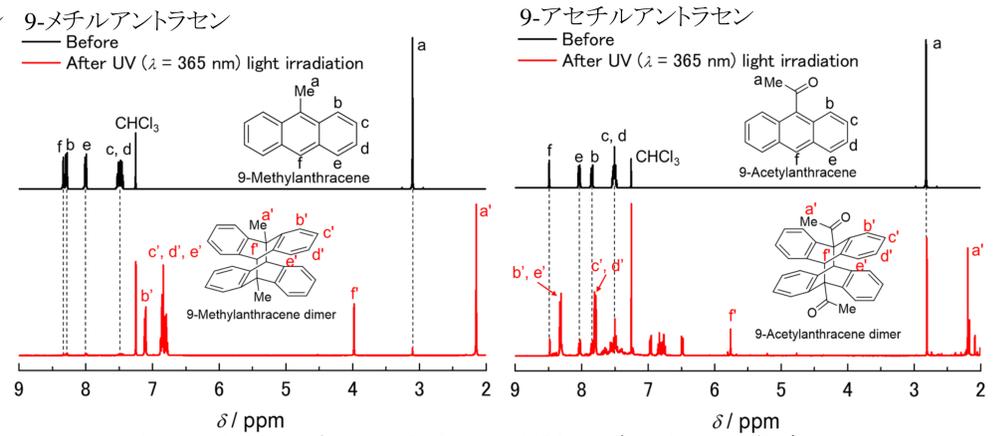


図5. 9-メチルアントラセン(左)、9-アセチルアントラセン(右)の¹H NMR測定 (in CDCl₃)

(3) 単結晶X線構造解析結果

〈結晶構造〉

紫外線照射前では9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセンともにX線照射による回折点が得られ解析を行うことができた。単結晶X線構造解析結果より得られた9-メチルアントラセンの結晶構造を図6に、9-アセチルアントラセンの結晶構造を図7に示す。

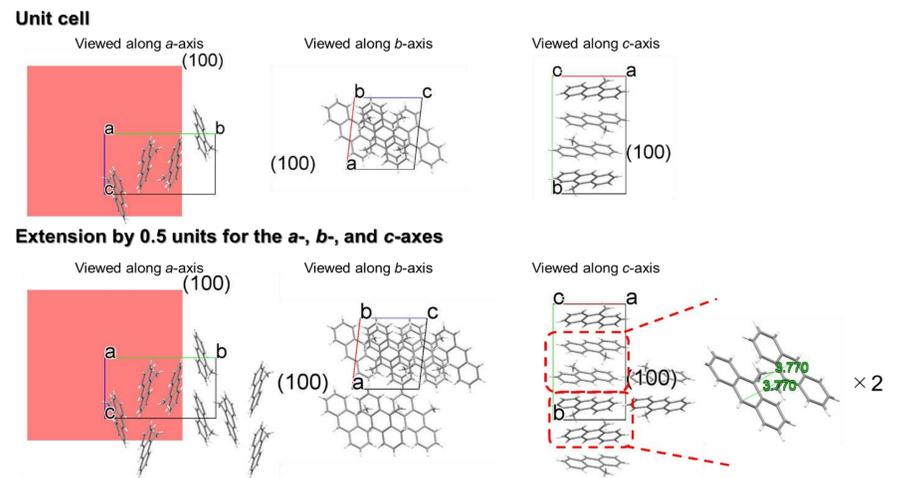


図6. 9-メチルアントラセンの結晶構造

図7. 9-アセチルアントラセンの結晶構造

〈まとめ〉

9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの結晶を作製し、紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察を行った。その結果、発光色の変化は9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの両方で観察され、XRD及び¹H NMR測定から、両誘導体とも結晶中で光二量化反応が進行することが示唆された。また単結晶X線構造解析から、9-メチルアントラセンの方が9-アセチルアントラセンよりも結晶中での光二量化可能なユニットの存在数が多く、実際に紫外光を照射した際に9-メチルアントラセンの方が9-アセチルアントラセンよりも結晶の割れが大きく、反応性が高いことが示された。このことから、結晶の割れは結晶中の光二量化可能なユニットの存在数に基づく反応性に影響される可能性が示唆された。

〈参考文献〉

- [1] F. Tong, W. Xu, M. Haidar, D. Kitagawa, R. O. Kaysi, C. J. Bardeen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 7198–7202.
- [2] T. Kim, L. Zhu, L. J. Mueller, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6617–6625.
- [3] 富士フイルム和光純薬株式会社, FUJIFILM, 「9-メチルアントラセン」, <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0113-0445.html>, 「9-アセチルアントラセン/98%」, <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01CPU000053.html>, 参照日: 2022/10/25
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.