

企画番号：31

## 企画タイトル：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

### 概要

企画ナンバー2022③ 「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, Y200522 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。加えて9-メチルアントラセンと構造が類似している9-アセチルアントラセンを用い、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。

#### 〈計画・調査方法〉

単結晶の作製（昇華法・再結晶・キャスト法） / 単結晶 X 線構造解析 / 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 / XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定

#### 〈活動経過〉

6/22～8/5 結晶の作製 / 8/17～8/26 単結晶 X 線構造解析 / 8/30～9/21 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と XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定 / 9/21～10/21 報告書の作成

#### 〈結果・考察〉

発光色変化：紫外光照射時 9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセンともに照射直後では緑色の発光を示し、その後照射時間が長くなるにつれて発光の色が緑色から青色に移り変わった。

フォトサリエント現象：9-メチルアントラセンは結晶がはじけ飛び、比較的激しく反応が起こったのに対して9-アセチルアントラセンは結晶に亀裂が入る程度の比較的弱い反応が起こった。このことから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反応性が高いことが言える。

XRD 測定：どちらの結晶も紫外光照射前に得られていたピークが照射時間の増加とともに減少しているため結晶性が低下していると考えられる。一般的に結晶中での光二量化反応による非晶質相の生成はよく見られる現象であり、紫外光照射によって二量化反応が進行していることが考えられる。

$^1\text{H}$  NMR 測定：紫外光照射前後でどちらも  $^1\text{H}$  NMR スペクトルが変化したため、紫外光照射によって二量化反応が進行したと考えられる。また、9-メチルアントラセンは9-アセチルアントラセンよりも二量体の生成割合が多いことから、反応性が高いことがわかった。9-アセチルアントラセンは紫外光照射によって二量体だけでなく副生成物が生成している事が確認された。

単結晶 X 線構造解析結果：どちらも単位格子あたり4つの分子が存在し、単位格子を0.5ユニットずつ拡張して表示すると、9-メチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが2つあることがわかる。一方で9-アセチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが1つであった。このことから二量体を形成する分子の数の違いによって反応性の違いが生じたと考えられる。

#### 〈成果〉

9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセン結晶の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結果、発光色の変化は両方で観察され、XRD 及び  $^1\text{H}$  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結晶中での光二量化可能なユニットの存在数が多く、確認したフォトサリエント現象からも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。