

ジアリールベンゼンの結晶高速 T 型フォトクロミズム

(阪市大院工¹) ○濱谷 将太¹・北川 大地¹・小島誠也¹

Fast T-type Photochromic Crystals Using Diarylbenzene (¹Graduate School of Engineering, Osaka City University) ○Shota Hamatani,¹ Daichi Kitagawa,¹ Seiya Kobatake¹

We have developed 1,2-diarylbenzene (DAB) as a novel family of fast T-type photochromic molecules. However, unfortunately, DABs that we have synthesized so far exhibited no photochromism in the crystalline phase because they crystallized into non-photoreactive parallel conformation or anti-parallel conformation with the reactive carbon distance longer than 4.0 Å. Therefore, we designed and synthesized a novel DAB derivative that is expected to stabilize the photoreactive conformation by intramolecular hydrogen bonding, and evaluated its characteristics. As a result, we have succeeded in the realization of fast T-type photochromic crystals that color under UV irradiation and show the thermal decoloration with a half-life on the order of milliseconds at room temperature.

Keywords : Fast T-type Photochromic Compound; Diarylbenzene; Crystal; Intramolecular Interaction

高速 T 型フォトクロミック分子は、ホログラムなどへの応用が期待されている。^[1] しかし、既報の高速 T 型フォトクロミック分子では異性化する際に大きな分子構造変化を伴うため、固体状態における反応性が低下する、あるいは反応し

なくなる。特に、室温かつ結晶中で高速 T 型フォトクロミズムを示す例は報告されていない。この背景の下、最近我々は新たな高速 T 型フォトクロミック分子として、ジアリールベンゼン (DAB) を開発した。^[2] しかしながら、これまでに合成した **1a** を含む DAB はすべて非光反応性のパラレル型配座で結晶化したため、フォトクロミズムを示さなかった。本研究では、分子コンフォメーションを制御する方法としてベンゼン環とチアゾール環の間の CH-N 水素結合に着目し、**2a** を設計および合成し (図 1)、フォトクロミック反応性などの特性評価を行った。

2a を実際に合成し、ヘキサン溶液から単結晶を作成し、光学および熱退色特性を検討した。X 線構造解析により、**2a** は光反応性のアンチパラレル配座で結晶化していることが確認された。**2a** の結晶に紫外光を照射すると青色に着色し、紫外光照射をやめると速やかに無色状態に戻った。**2** の結晶中における熱退色反応の活性化エネルギーは 76 kJ mol⁻¹ と求められ、室温における $t_{1/2}$ は 560 ms であった。分子コンフォメーションを制御することで、ミリ秒オーダーの熱退色反応を有する高速結晶フォトクロミズムが達成された。

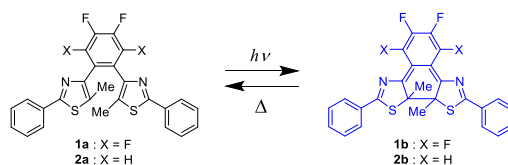


Figure 1. 1,2-Diarylbenzene derivatives used in this work.

[1] Y. Inagaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 13429-13441.

[2] D. Kitagawa *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 2865-2870.