tert-Butyl 基をもつジアリールエテン結晶の熱及び光応答挙動

(龍谷大先端理工¹・立教大理²) ○城前 諒太朗¹・西村 涼²・内田 欣吾¹ Thermal and Photoresponsive Behavior of Diarylethene Crystals having *tert*-Butyl Groups (¹ *Fac. Sci. Tech., Ryukoku Univ.*, ² *Dept. of Chem., Rikkyo Univ.*) ○Ryotaro Shiromae,¹ Ryo Nishimura,² Kingo Uchida¹

Recently, Martensitic (MS) phase transition of organic compounds have been reported. Diao et al. reported the MS transition of a bisbenzothiophene derivative with *tert*-butyl groups. ¹⁾ In this study, we introduced two *tert*-butyl groups to a diarylethene at both ends of the molecule to prepare a diarylethene **10** and observed phase transition. The crystals obtained by recrystallization from a mixture of heptane and chloroform showed cracking and braking by cooling from 170 K to 150 K. This is due to the phase transition. In the lower temperature phase, the volume per molecule decreased by 20 Å³ and the density increased by 0.04 g cm⁻³. It is thought that the packing of molecules in the crystal becomes denser at lower temperature, causing the thermosalient phenomenon in which the crystal crack. The thin crystal of **10** was prepared by sublimation. The structure was same as that of block crystals. When thin crystals were irradiated with UV light ($\lambda = 254$ nm), the crystal bent away from the light source. *Keywords : Diarylethene; Phase transition; Thermosalient; Photochromism; Crystal*

近年、マルテンサイト (MS)相転移を示す有機化合物群が報告されている。その一つに末端に tert-ブチル基をもつビスベンゾチオフェンでの MS 相転移が Diao らによって報告された 1)。本研究では末端に tert-ブチル基をもつジアリールエテン誘導体 10 を新たに合成し、相転移挙動の確認を行った。ヘプタンとクロロホルムの混合溶媒での再結晶から得られた 10 の結晶は、温度を 170 K から 150 K に下げたとき、相転移により結晶にクラックが入ったり、割れたりする現象が起こった。相転移前後で 1 分子当たりの体積が 20 Å 3 減少し、密度が 0.04 g cm $^{-3}$ 増加したことから、低温では相転移によって結晶中の分子のパッキングが密になり、結晶が割れるサーモサリエント現象が起こったと考えられる。また、昇華によって作製した 10 の薄片結晶は上記の結晶と同じ構造であり、紫外光 (λ =254 nm)を照射すると、光源から離れる屈曲を示した。

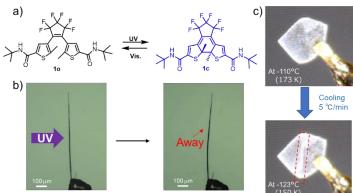


Figure 1. a) ジアリールエテン **10** の分子構造。b) 昇華で得られた結晶の光誘起屈曲挙動。c) 冷却によって結晶にクラックが入る様子。

1) H. Chung, D. Dudenko, F. Zhang, G. D'Avino, C. Ruzie, A. Richard, G. Schweicher, J. Cornil, D. Beljonne, Y. Geerts, Y. Diao, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 278.