光アクチュエータとしてのアルキルアミノ芳香族イミド類の鎖長依存と分子充填が及ぼす効果

Side-chain modification and packing effect in alkylamino aromatic diimide molecules as photoactuator

九大先導研　○五島 健太

Kyushu Univ. IMCE, °Kenta Goto

E-mail: g2k@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

我々は光化学反応によりラジカルを生じる芳香族ジイミド類の機械的応答に位置づけられる新しい光メカニカル効果を見いだした．側鎖にアルキルアミン部位を有するナフタレンジイミド **1** は，固体状態で光照射によりラジカル種の生成に伴う色調変化を示す (Fig.1a, b). **1** およびそれら誘導体の結晶は光による機械的応答を示す (Fig.1c). **1** の光照射前後の X 線構造解析および磁化率の測定から **1** のラジカルアニオン種間の静電反発，ラジカルアニオンおよび混合原子価積層体の形成に伴う結晶中での分子の再配列が屈曲に寄与していると考えられる．

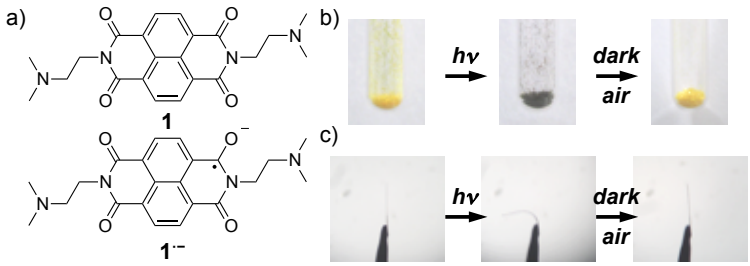
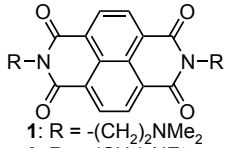


Fig.1 a) Chemical structure of **1** and **1**·− b) Color change of **1** upon irradiation λ=370nm c) Mechanical motion of **1**

分子構造~高次構造体の集合様式~機械的応答というミクロからマクロ領域にわたる構造-機能の相関を見いだすことを目標とし，積層型の分子配列の構築と機械的応答の圧縮効果を期待して，長鎖アルキルアミノ基を側鎖に持つナフタレンジイミド類の合成を行った (Fig.2).



1: R = -$(CH_2)_2NMe_2$
2: R = -$(CH_2)_6NEt_2$
3: R = -$(CH_2)_{12}NEt_2$

Fig.2 Chemical structure of **1**−**3**

示差熱分析により融点の測定を行ったところ **1**: 240.7 °C, **2**: 131.7(sh); 132.9 °C, **3**: 127.4 °C と鎖長の伸長とともに融点が降下した．側鎖が長くなるにつれて疎なパッキングをしていると考えられる．**1** の構造解析の結果から芳香環が位置している面は(h k l) = (1 3 3)である．その面間隔ピーク d = 3.37 Å に相当する PXRD ピークが **2** および **3** に観測された．このことから **2**, **3** においても芳香環が積層した構造を保持していることが分かった．λ = 405 nm の半導体レーザを用いて光照射によるラジカルアニオンの生成を赤外スペクトルにて追随した．1650 cm^{-1} 付近に観測された中性の C=O 伸縮振動は光照射とともに減少し，1630 cm^{-1} 付近にラジカルアニオン由来の新たなピークを観測した．とくに **2** において $\nu_{C=O}$ の著しい減少を観測した．これは **2** では光照射によりラジカルアニオンの生成およびその後の化学反応が速やかに行われていることを意味する．本発表ではこれらの詳細と側鎖の影響について議論する．

© 2017年 応用物理学会