

スピロピランに対するずれ応力効果と光応答性

(山口東理大基礎工*・分子研**・室蘭工大工***)

○井口 眞*・目 泰成*・坂井 亮介*・籾内 一博*・薬師 久弥**・城谷 一民***

【序】分子結晶などの固体の物性研究において応力は重要な要素であり、圧力（法線応力）を用いた研究は広く行われているが、ずれ応力(接線応力)の研究例は少ない。我々は、白金ジフェニルグリキシマート($\text{Pt}(\text{dpg})_2$)錯体などの薄膜に対するずれ応力効果の実験を行い、ずれ応力は圧力よりも分子に効果的に作用することを示す結果を得ている。[1,2]

本討論会では、フォトクロミズムを示すスピロピラン(図 1)に対するずれ応力効果と光に対する応答性について報告する。

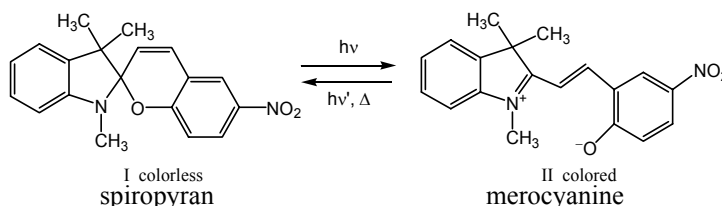


図 1 スピロピランのフォトクロミズム

【実験】 ずれ応力の実験には、DAC を改造した回転式サファイアアンビル高圧セルを用いた(図 2)。上サファイアアンビル ($\phi 1.5 \text{ mm}$) に 6-nitrospiropyran を真空蒸着し、アンビル間で加圧後、下アンビルの回転によって薄膜に応力を作用させた。静水圧の実験には、DAC 型サファイアアンビルセル、圧力媒体フッ化カルシウム 70 を用い、圧力はルビー蛍光法により定めた。薄膜の色の変化を観察し、ラマンスペクトル(励起光 785 nm)を測定した。

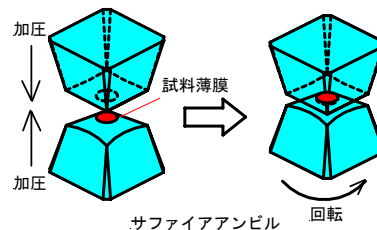
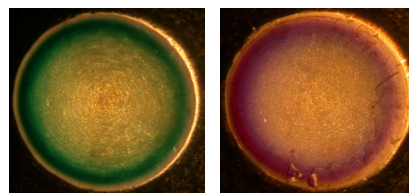


図2 回転式高圧セル 模式図

【結果・考察】 スピロピラン溶液は、図 1 に示すように光によって(I) spiropyran から(II) merocyanine への環の開裂を伴うフォトクロミズムを示す。6-nitrospiropyran の蒸着膜(淡黄色)に回転式高圧セルで応力を作用させると、図 3(a)のように、キュレット面の外周部に明瞭な緑色が環状に現れた。この状態から応力を除き常圧に戻すと、緑色は紫色(図 3(b))に変化した。応力下の緑色のラマンスペクトルを測定したが、強い蛍光のために振動スペクトルは得られなかった。これに対して、紫色の状態では蛍光は見られず、スペクトルの形状はほぼスピロピランであるが、新たな弱いバンド (1445 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} など) も現れた。この弱いバンドは開環構造の merocyanine の生成を示唆している。応力を抜いた紫の状態に再びずれ応力を作用させると緑色に戻り、強い蛍光が確認され、ずれ応力による緑色と紫色の変化は可逆的であることがわかった。[3,4]



(a) 応力下 (b) 常圧

図 3 ずれ応力による色変化

・ 静水圧実験

ずれ応力との比較のために *spiropyran* 薄膜の静水圧下でのラマンスペクトルの測定を行った。圧力下のスペクトルは、 1080 cm^{-1} のバンドにわずかな高波数シフトが見られるが、2.2 GPa までの形状は常圧の *spiropyran* と同じであり、色も淡黄色を保っていた。次に、2.5 GPa まで加圧すると、色は淡黄色であったが、スペクトルには、ずれ応力下と同様の強い蛍光が観測された。さらに、2.9 GPa では強い蛍光が観測されたまま、薄膜は緑色に変化した。この状態から圧力を抜くと、緑色は紫色に変化した。ずれ応力によって生じた緑、紫色の分子の状態は、2.5 GPa 以上の高圧によっても生成することが示された。環状の緑色に作用するずれ応力効果は圧力に換算すると 0.9~1.2 GPa 程度と見積もられ、静水圧よりもかなり低い応力によって緑色で蛍光を発する分子の状態を誘起したことになる。

・ 応力下での光に対する応答性

6-nitrospiropyran のずれ応力下での固相フォトクロミズムについて調べた。常圧では、淡黄色の薄膜に UV(270-330 nm)を 10 分程度照射すると、赤紫色に容易に変化し、VIS(400-700 nm)によって赤紫色から淡黄色に戻る様子が観察された。この変化は、溶液と同様に光による *spiropyran* 型と *merocyanine* 型の可逆的な変換であると考えられる。これに対して、ずれ応力下で生成した緑色の環状部や淡黄色の中心部に UV を照射したが、明瞭な色の変化は見られず、応力下では光に対する応答性が低下していることを示している。次に、UV を照射したセルの応力を抜くと、緑色は紫色に変化するが、その色が濃く明瞭になった。また、中心部にはうすく紫色を帯びた部分が現れ、UV 照射の影響が現れた。

ここで観察された現象を次のように説明する。ラマンスペクトルから紫部には *merocyanine* の存在が示唆されているので、応力下の緑色と常圧の紫色はいずれも *merocyanine* 型の分子であると考えられる。環状の緑色はずれ応力によってすでに *spiropyran* から *merocyanine* になっており、UV 照射では変化しない。一方、ずれ応力下の *spiropyran* は、UV によって *merocyanine* に変換するが、応力下では分子の動きが制約されているため紫色は現れない。これを常圧にすると、分子が形を変えて紫色を呈したと考えられる。

本研究の結果は、ずれ応力が *spiropyran* の分子に直接作用することで化学結合を切断し、*merocyanine* に変換できることを示唆している。ずれ応力と光を用いた化学結合の制御の可能性を考察する。

1. M. Inokuchi *et al.*, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005).
2. I. Shirotni *et al.*, *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **79**, 267 (2003).
3. M. Inokuchi *et al.*, *J.Low Temp. Phys.*, **142**, 211 (2006),
4. 分子構造総合討論会 2006 静岡 4P010 日本化学会 春季年会 2007 大阪 3PC-038