

アルキル鎖長の異なるニトロスピロピランに対するずれ応力効果

(山口東理大基礎工*・分子研**・室蘭工大工***)

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

【序】分子結晶等の固相薄膜に対するずれ応力効果を、フォトクロミック分子のニトロスピロピラン(N-methylSP, 図 1)について調べ、これまでに応力による緑と紫の間の可逆的な色変化を見出している。本研究では、SP 分子のインドール環の N 原子のメチル基を鎖長の長いプロピル基に置換したニトロスピロピラン(N-propylSP, 図 2)のずれ応力効果を色変化とラマンスペクトルから調べ、光に対する応答性を検証した。

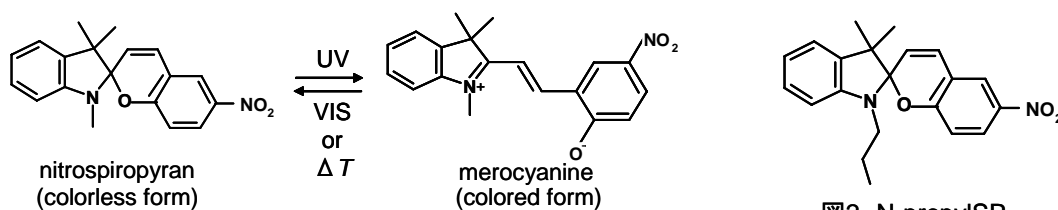


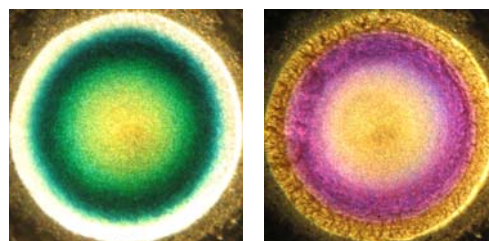
図1 スピロピランのフォトクロミズム

図2 N-propylSP

【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。上サファイアアンビル(φ 1.5 mm)に真空蒸着によって SP の薄膜(膜厚 100 nm)を作成し、これをアンビル間で加圧した後、下アンビルの回転によって薄膜にずれ応力を作用させた。静水圧の実験には、DAC 型サファイアアンビルセル、圧力媒体フッ素化油を用い、圧力はルビー蛍光法により定めた。応力と紫外/可視光を作用させた時の色変化を顕微鏡で観察し、ラマンスペクトル(励起光 785 nm)を測定した。

【結果・考察】 表 1 に N-propylSP の薄膜の応力や光による色の変化をこれまでの N-methylSP の結果と共に示す。

ずれ応力効果： 蒸着後の N-propylSP 薄膜は乳白色である。これにずれ応力を作用させると、キュレット面外周部に図 3(a)のような緑色が現れた。さらに回転を加えると、緑色の幅が太く、明瞭になった。その後応力を抜くと、緑色は紫色(図 3(b))に変化した。この紫色は応力によって再び緑色になり、この応力による緑と紫の間の色変化は可逆的であった。この色変化は DAC を用いた静水圧下の薄膜でも観察され、1.5 GPa で緑色に変化し、応力を抜くと紫色に変わった。同様に緑・紫の色変化は N-methylSP でも観察されたが、緑色は 2.5 GPa 以上の圧力下で見られ、N-propylSP の方が低い圧力で緑の状態を誘起することがわかった。また、N-propylSP では、ずれ応力がより強く作用する緑色の外側に橙色が見られることがあった。この橙色は、微結晶に対する静水圧実験においても緑色より高い圧力の作用によって観察された。詳細は今後調べる。



(a) ずれ応力下

(b) 実験後常圧

図3 N-propylSPのずれ応力による色変化

光応答性：常圧下において、乳白色の薄膜に UV(240-300 nm)を 5 分程度照射すると容易に紫色に変化し、VIS(400-700 nm)照射によって紫色から乳白色に可逆的に戻った。N-methylSP においても同様の変化は見られるが、N-propylSP の方が、応答性が速い傾向が見られた。

表1 N-propylSPとN-methylSPの薄膜における色変化

物質	薄膜	ずれ応力		静水圧		光照射	
		応力下	実験後	静水圧下	実験後	UV	VIS
N-propylSP	乳白色	緑色・橙色	紫色	緑色(橙色)*	紫色	青紫	乳白色
N-methylSP	淡黄色	緑色	紫色	緑色	紫色	紫色	淡黄色

* : 粉末試料を用いた実験

・ラマンスペクトル

前述のようにN-propylSPはN-methylSPと同様に応力下で緑色、応力を抜くと紫色になる。この状態を調べるためにラマンスペクトルを測定した。応力下の緑色では、いずれも強い蛍光のため振動スペクトルが得られなかった。

図4にN-propylSPとN-methylSP及びそのずれ応力と光照射後の紫色のラマンスペクトルを示す。N-propylSPのずれ応力後の紫色のスペクトル(II)は、外形は実験前のスピロピラン(I)の形状であるが、新たな弱いバンドが現れている。例えば、 1450 cm^{-1} や 1125 cm^{-1} はN-methylSPでも見られるもので、開裂構造のメロシアニンの生成を示唆する。一方、UV照射後の紫色のスペクトル(III)も応力によるもの(II)と形状は一致しており、同じ位置に弱いバンドが現れている。メロシアニンの生成

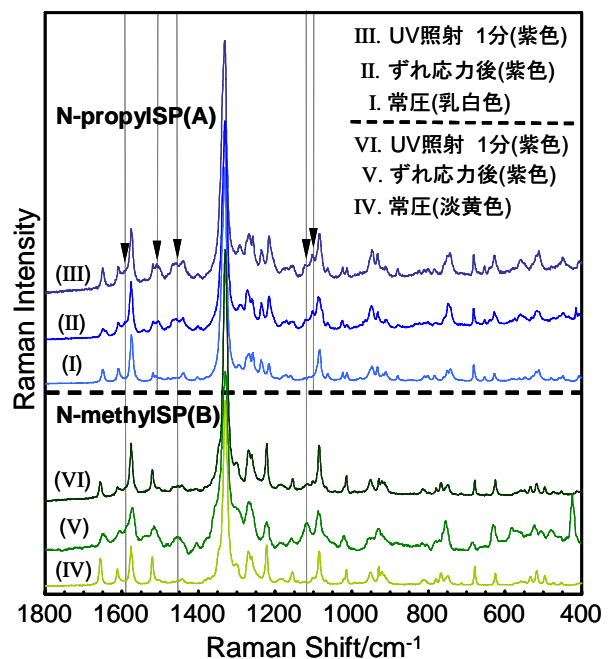


図4 N-propylSP(A)とN-methylSP(B)のずれ応力後と光照射後のラマンスペクトルの比較

による溶液中のフォトクロミズムが知られており、上述の光応答性の実験と同様の現象が固相においても観測された。そのスペクトル(III)がずれ応力による紫色と同一であることは、応力による紫色にメロシアニンが存在することを支持している。これらの結果は、N-methylSPのスペクトル(IV)~(VI)と共通しており、N-propylSPもずれ応力によってメロシアニン型の緑色を誘起し、応力を抜くと一部がメロシアニン型を保ち、紫色を示していると考えられる。

N-propylSPで確認された応力や光に対する応答性の違いは、分子の大きさの違いに起因すると考えられるため、今後さらにアルキル鎖の異なるSPを検証していく予定である。

1. M. Inokuchi, et al., *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 211-214 (2006).
2. I. Shirovani, et al., *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **79**, 267-273 (2003).
3. 関連講演 分子科学討論会 2008 2A007, 1P008