

2A07

ニトスピロピランとその包接化合物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***)

○井口 眞*・坂井 亮介*・神田 剛志*・目 泰成*・藪内 一博*・

薬師 久弥**・城谷 一民***)

【序】ずれ応力(接線応力)を用いた分子結晶などの固体の物性研究を行っている。[1,2]これまでにフォトクロミズムを示す 6-nitrospiropyran に対するずれ応力効果を調べて、応力による可逆的な色の変化を見出している(図 1)。本研究では、6-nitrospiropyran を γ -cyclodextrin に包接させた試料 (γ -CD 包接 SP) の光照射とずれ応力の効果を調べ、nitrospiropyran (SP) の結果と比較しながら、ずれ応力と包接の効果を検討する。

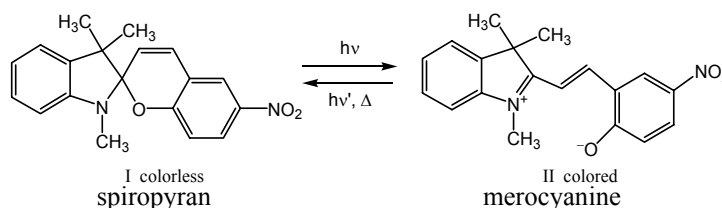


図 1 スピロピランのフォトクロミズム

【実験】・試料調製： γ -CD 包接 SP は、 γ -CD の水/エタノール混合溶液と SP のエタノール溶液を混合し、生成した沈殿を濾別して真空乾燥することより桃色の固形物として得られた。

・応力実験：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。上下アンビル ($\phi 1.5$ mm) 間で加圧後、下アンビルの回転によって試料にずれ応力を作用させた。試料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。

【結果・考察】

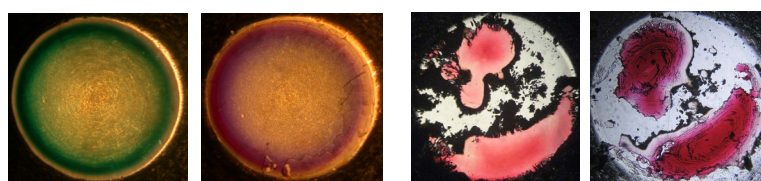
Table.1 に SP および γ -CD 包接 SP のずれ応力と光照射による色の変化を示す。

Table.1 SP と γ -CD/SP のずれ応力と光による色変化

物質	生成物	ずれ応力		光照射	
		応力下	実験後	紫外光	可視光
SP	淡黄色	緑色	紫色	紫色	淡黄色
γ -CD包接SP	桃色	赤色	赤紫色	濃紫色	淡黄色

・ずれ応力効果：SP 薄膜(淡黄色)はずれ応力によって緑色となり、応力を抜くと紫色に変化する。(図 2a) γ -CD 包接(桃色)は、ずれ応力によって赤色になり、応力を抜くと赤紫色に変化した。(図 2b) SP の緑色・紫色間と γ -CD 包接 SP の赤色・赤紫色間のずれ応力による色変化は可逆的であった。[3,4]

・光応答性：SP 薄膜に紫外光(UV)と可視光(VIS)を交互に照射すると紫色・淡黄色の間で可逆的に変化し、 γ -CD 包接 SP は濃紫色・淡黄色の間で SP より容易に色が変化した。この UV/VIS 照射による可逆的な色変化は、図 1 の溶液で知られているフォトクロミズムと類似



(a-1) 応力下 (a-2) 応力後 (b-1) 応力下 (b-2) 応力後
(a) nitrospiropyran(SP) (b) γ -CD 包接 SP

図 2 ずれ応力による色変化

しており、UV による紫色での merocyanine (MC) の生成を示唆している。

・ラマンスペクトル

図3に γ -CD 包接 SP のラマンスペクトルを示す。以下、(a)~(d)は図3のスペクトルに対応する。

(a) γ -CD 包接 SP (VIS 照射/淡黄色)はおおよそ SP に γ -CD を重ね合わせたスペクトルである。

(b) UV 照射 : UV 照射による濃紫色には、 γ -CD 包接 SP(a)の概形は保ったまま新たなバンドが現れる。その中の A:1450 cm^{-1} と B:1125 cm^{-1} は SP 単独の UV やずれ応力の紫色と共通する MC の生成を示唆するバンドである。

(c) ずれ応力 : ずれ応力下の赤色にも、

A と B などのバンドが現れるが、同時に SP に特徴的な強いバンド(図中▼印 1080, 1220, 1330, 1575 cm^{-1}) が弱くなっている。SP 単独の場合、ずれ応力下の緑色では強い蛍光のためスペクトルが測定できないが、 γ -CD 包接 SP では蛍光が応力に依存し、弱い応力下の赤色ではスペクトルが得られた。

(d) ずれ応力実験後 : 応力を抜くと赤紫色に変化し、同時に強い蛍光が出るが、次第に弱くなる。スペクトルには(c)と同様に A、B などのバンドが現れ、SP に特徴的なバンド(図中▼印) がほぼ消失している。このことは、図1のような SP から MC への分子構造の変化がずれ応力によって誘起されたことを示している。SP 単独の場合も応力によって MC が誘起されるが、スペクトルは SP の上に弱い A,B バンドが現れ、SP が主で一部が MC に変換している。 γ -CD への包接によって SP から MC への変化が容易になり、MC が安定化すると考えられる。

ずれ応力による赤紫色は、VIS 照射によって直ちに淡黄色の γ -CD 包接 SP に変化することがスペクトルから確認された。また、UV とずれ応力による紫色のスペクトル(b)(d)が類似していることもずれ応力によって UV と同じ MC の分子種が誘起されると考えることができる。

以上の結果は、ずれ応力が SP 分子に直接作用することで光と同様に化学結合を切断し、MC に変換できることを示している。その変換は、SP 単独よりも γ -CD 包接 SP の方が容易に起こり、MC の分子の形状を保つことができる。ずれ応力による分子構造の変換と分子の周りの”空間”の関係を調べ、ずれ応力と光を用いた化学結合の制御を考察する。

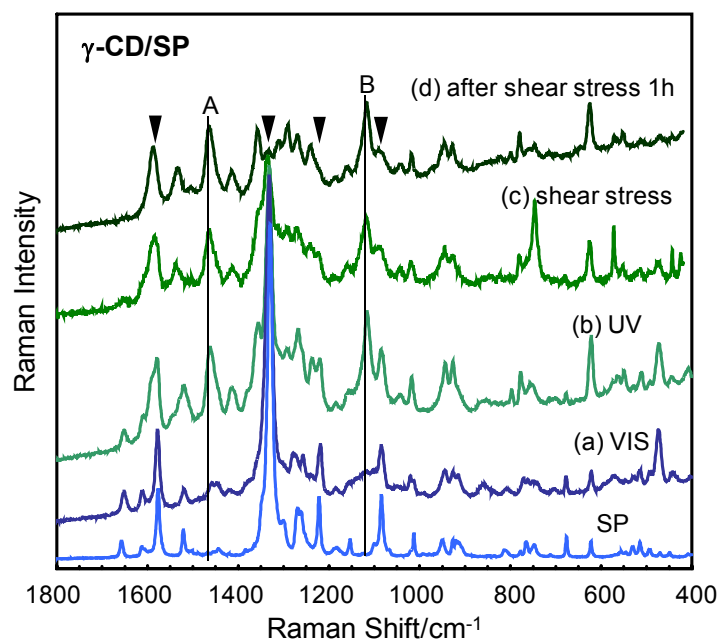


図3 γ -CD 包接 SP のラマンスペクトル

1. M. Inokuchi *et al.*, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005).
2. I. Shirovani *et al.*, *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **79**, 267 (2003).
3. M. Inokuchi *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 211 (2006).
4. 分子科学討論会 2007 仙台 1P007, 2008 福岡 1P007, 日本化学会 春季年会 2008 東京 3PC-067.