

## ニトロスピロピランのずれ応力効果と光応答性

(山口東理大工\*・中部大工\*\*・分子研\*\*\*・室蘭工大工\*\*\*\*)

○井口 眞\*・大嶋 修平\*・坂井 亮介\*・清水 佑季子\*

藪内 一博\*,\*\*・薬師 久弥\*\*\*・城谷 一民\*\*\*\*

【序】フォトクロミック分子のスピロピラン(spiropyran, SP)の薄膜に対するずれ応力効果と光応答性を調べている[1-4]。6-ニトロスピロピラン(図1、6-nitroSP)は、ずれ応力による緑・紫色への可逆的な色の変化を示し、紫色は SP が異性化したメロシヤニン(merocyanine, MC)を含むことがラマンスペクトルから明らかになった。本研究では、6-nitroSP の応力下の赤外吸収スペクトルを測定し、SP の MC への構造変化の“空間”を考察する。

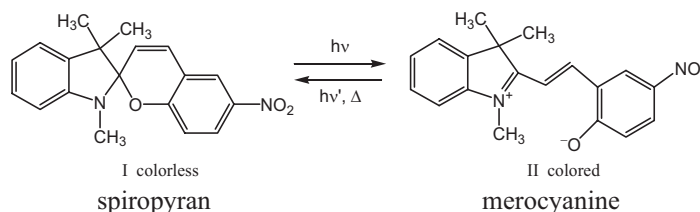


図1 Photochromism of 6-nitrospiropyran

【実験】応力実験にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。上下ダイヤモンドアンビル(II型,  $\phi 1.0$  mm)間で 6-nitroSP 薄膜に応力を作用させながら、赤外吸収スペクトルを顕微赤外分光器(Nicolet Nexus 870 FT-IR, Spectratech IR-Plan microscope)を用いて測定した。ずれ応力実験では、回転式 DAC の上下サファイアアンビル( $\phi 1.5$  mm)間で試料を加圧後、下アンビルの回転によって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(Renishaw Ramascope 1000, 励起光 785 nm)を測定した。

## 【結果・考察】

図2に 6-nitroSP のずれ応力と光照射による色の変化ークロミズムをまとめる[4]。

ずれ応力効果：6-nitroSP 薄膜(淡黄色, A)は、ずれ応力で緑色(B)になり、応力を抜くと紫色(C)に変化する。紫色(C)は、ずれ応力によって緑色(B)に可逆的に戻る。ラマンスペクトル(図3)から紫色(C)は SP の開環体の MC 型分子を含むことが明らかになったが、緑色(B)では強い蛍光のためにスペクトルが測定できない。

光応答性：SP に紫外光(UV)と可視光(VIS)を交互に照射すると紫色と淡黄色に可逆的に変化した。UV 光によって生成した紫色には、応力による紫色(C)と同様の MC 型の分子が含まれるとラマンスペクトルから考えられる。また、緑色(B)は UV や VIS 光照射後も明瞭に保たれ、応力下では光に対する SP の応答性が低下していることが明らかになった。

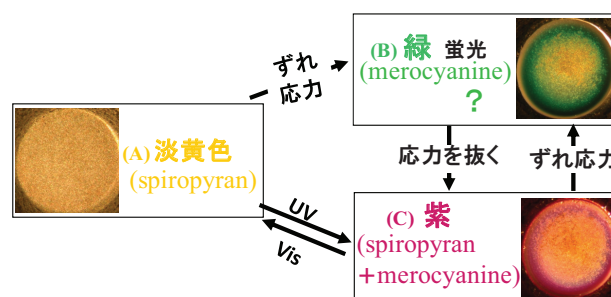


図2 Chromism of 6-nitrospiropyran

## 赤外吸収スペクトル

図3に6-nitroSPの赤外吸収スペクトル((A)淡黄色:常圧SP、(B)緑色:応力下、(C)紫色:応力後常圧)を示す。(C)紫色のラマンスペクトルを参照のために載せる。▼印(1125 cm<sup>-1</sup>や1450 cm<sup>-1</sup>)は、ずれ応力によって生成したMCを示唆するバンドである。応力下の(B)緑色の概形は、(A)淡黄色SPの各ピークを幅広く、10~18 cm<sup>-1</sup>高波数へ移動した形状であり、応力を除いた(C)紫色は(A)SPの形にほぼ戻っている。これは、(B)緑色においてSPの分子の多くは環状の分子構造を保持していることを示している。次に、スペクトル(A)(B)(C)を詳細に比較すると、\*印のバンドは応力によって(C)紫色では(A)よりもピークが明瞭で強くなっている。・印のバンドは応力下(B)では弱くなるが、紫色(C)で元に戻る。1400~1500 cm<sup>-1</sup>の#印では、応力下(B)緑色で形が変化し、(C)紫色では(A)と異なる形状になっている。この領域はMCを示唆する▼印と重なることから、ずれ応力下の(B)緑色では多くのSP分子は環状構造を保っているが、一部のSPがMCへ変換され、SPとMCが共存する状態にあると考えられる。

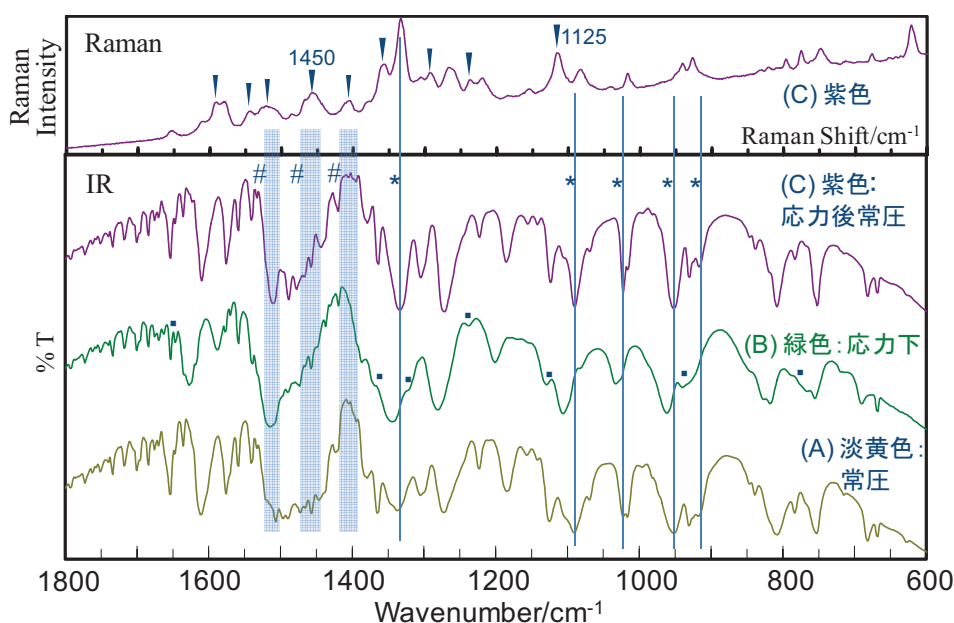


図3 Infrared & Raman Spectra of 6-nitrospiropyran

スピロピランのクロミズムに対するずれ応力効果と光応答性は、SPとMC間の分子構造の変換と分子の回りの”空間”に関係すると考えている。この”空間”の知見を得るために、①アルキル鎖の異なる6-nitroSP、②γ-シクロデキストリンにした包接した6-nitroSP、③naphthoSP等の他のSPのずれ応力効果と光応答性を調べてきた[4]。討論会では、これまでのスピロピランに対するずれ応力効果と光応答性から”空間”の効果をまとめ、ずれ応力と光を用いた化学結合の制御について考察する。

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 2008 福岡 2A07, 1P007, 日本化学会 春季年会 2009 船橋 1PA-044, 1PA-045.