

スピロピランの光異性化に誘起される水/2-ブトキシエタノール混合溶液の相分離初期過程における溶液構造の変化

(東北大院・理) ○森綾香、梶本真司、福村裕史

【序】

いくつかの混合溶液は温度上昇に伴って相分離することが知られている。このような溶液の熱誘起相分離については詳細な報告があり^[1]、触媒を用いての化学反応やナノ構造体の作成など多くの応用が行われている。そうした溶液の一つである水-2Butoxyethanol (2BE) 混合溶液に光異性化分子であり開環型や閉環型により極性が大きく異なる 6-nitro- BIPS を溶解すると、溶質の光異性化に伴って溶液構造の変化が誘起できるため、光照射による相分離の誘起が可能となる^[2]。こうした光誘起相分離過程では、溶質の異性化に伴った吸収スペクトルの変化だけではなく、相分離過程に伴う溶質周囲の水や 2BE の比率変化に起因する吸収スペクトルの変化も考えられる。こうした変化を観測するため過渡吸収スペクトルの測定を行った。この結果から、溶質周囲の溶媒の微視的構造変化がどのように巨視的な相分離に至るかを議論する。

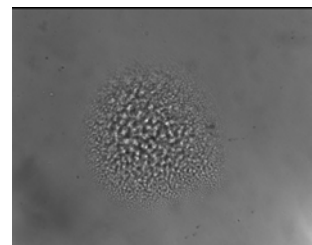


図1 光誘起相分離の透過光画像。画像は励起光照射から 840 ms 後。

【実験】

試料として水-2BE 混合溶液(体積比 71:29、相分離温度 322.2 K)を溶媒とする 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole (6-nitro- BIPS) 溶液(10^{-3} M)を用いた。試料溶液を 321.1 K に保ち、厚さ 100 μm の石英セル内を循環させた。試料溶液には紫外光 (Xe lamp、120 mW、フィルターUVD33S) を照射し溶質分子を主として開環型に保った。ここに励起光としてナノ秒 YAG レーザー (10 Hz、532 nm (2ω)、8 ns) を照射し、分子の開環型から閉環型への異性化を誘起した。励起光照射後の溶液について、相分離初期過程における散乱体の形成を観測するため He-Ne レーザー (CW、1 mW) の透過光強度の減少を観測した。また、遅延時間マイクロ秒の領域において Xe フラッシュランプ (10 Hz、2 μs) を白色光源とし過渡吸収スペクトルを取得した。

【結果と考察】

図 2 に、励起光照射後の試料溶液の透過光強度の変化を示した。6-nitro- BIPS 溶液について、励起光照射直後から 200 ms にかけて透過光強度の減少が観測された。相分離の初期段階では微小な相つまり散乱体が形成される。これにより溶液が白濁するため、透過光強度の減少は相分離によるものであると考えられる。次にこの変化が温度上昇による相分離の結果でないことを確認するため振動緩和の量子収率がおおよそ 1 である色素 (Crystal Violet、以下 CV) を用いて同様の実験を行ったところ、

透過光強度の減少は見られなかった。予想される温度上昇量 $\Delta T = 0.01$ K も相分離の誘起には不十分であることから、観測された透過光強度の減少は熱誘起相分離によるものではなく光誘起相分離によるものであると言える。

また、光誘起相分離過程におけるマイクロ秒領域での過渡吸収スペクトルの測定を行った (図 3)。励起光の照射に伴うスペクトルの時間変化が観測された。定常状態の吸収スペクトルにおいて、開環型 6-nitro-BIPS の吸収は 540 nm に吸収のピークを持つ。励起光照射後、0 μ s 付近の早い領域の $\Delta O.D.$ の急激な変化と 1 ms

にかけての遅い穏やかな変化が観測された。遅い変化では 540 nm 付近のピークの減少と 650 nm 付近での $\Delta O.D.$ の増加が観測された。こうした変化から、540 nm のピークの退色のみではなくピークのレッドシフトも起こっていると考えられる。スピロピランの開環型から閉環型への光異性化はピコ秒領域であると考えられるため、早い領域での $\Delta O.D.$ の変化は溶質の光異性化に起因すると考えられるが、遅い変化は溶質の熱による異性化もしくは光異性化に続いて生じる相分離に起因すると考えられる。相分離に伴い溶媒は徐々に水相と 2BE 相に分かれるため、開環型分子周辺の溶媒構造は時間と共に変化する。定常状態での吸収スペクトル測定においては開環型分子の 540 nm 付近のピークは水の割合が多いほど長波長側に観測されるため、過渡吸収スペクトルにおいて観測された開環型分子のピークのレッドシフトからは開環型分子周辺への水分子の集合が考えられる。発表ではこうした相分離に起因する溶液の変化について議論する。

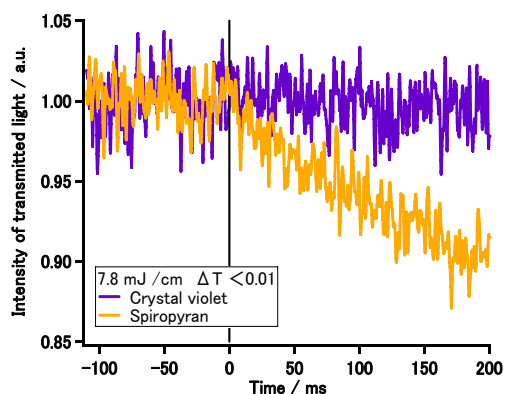


図 2 パルスレーザー光照射による相分離の誘起に伴う透過光強度の減少。6-nitro-BIPS 溶液 (黄)、Crystal Violet 溶液 (紫)。

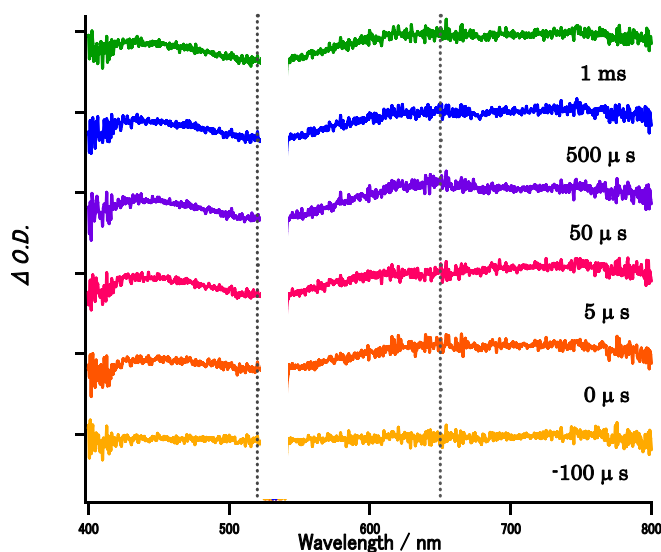


図 3 6-nitro-BIPS 溶液の過渡吸収スペクトル。遅延時間はそれぞれ -100 μ s、0 μ s、5 μ s、50 μ s、500 μ s、1 ms。

Reference

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, A. Takamizawa and H. Fukumura, *Physical Review E* **2006**, 73.
- [2] S. Kajimoto, A. Mori and H. Fukumura, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, 9, 208-212.