

ニトロスピロピランのずれ応力効果と光応答性

(山口東理大基礎工*・中部大**・分子研***・室蘭工大工****)

○ 大嶋 修平*・坂井 亮介*・井口 眞*・藪内 一博**・薬師 久弥***・城谷 一民****

【序】ニトロスピロピランの N 原子のメチル基を長いアルキル基に変えた化合物のずれ応力効果を調べている。SP はずれ応力によって緑・紫/青色の変化を示し、アルキル鎖長に依存して応答性に変化を生じる。これは、SP からメロシアン(MC)への異性化のための空間と MC 凝集体の安定性が関係していると考えている。本研究では、これまでの結果をデシル基をもつ N-decylSP のずれ応力効果とともにまとめ、MC 凝集体の生成を参照しながら、SP のクロミズムについて議論する。

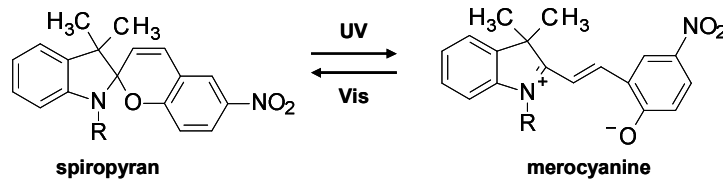
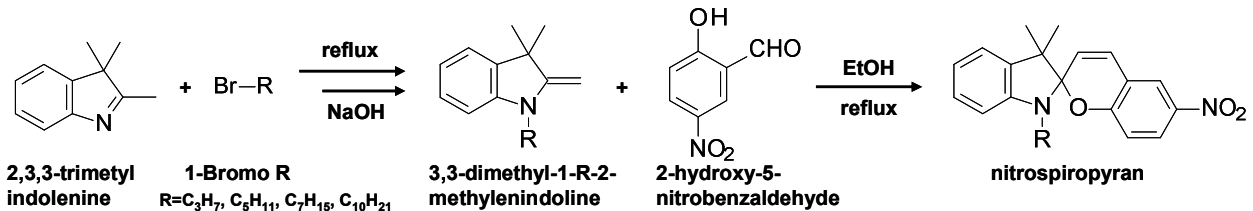


図1 ニトロスピロピランのフォトクロミズム

【実験】 ずれ応力実験には、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 の薄膜を作成し、サファイアアンビル間で加圧後、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。応力および、紫外・可視光照射による色変化の観察とラマンスペクトルの測定を行った。

アルキル鎖(R)の異なるニトロスピロピランは下記の合成経路により合成した。



【結果・考察】

(1) ずれ応力実験・光応答性

表 1 にアルキル鎖長の異なるニトロスピロピランのずれ応力と光によるクロミズムをまとめる。ずれ応力実験：N-methylSP,

N-propylSP, N-pentylSP はずれ応力によって緑色、応力を抜くと紫色に変化し、N-heptylSP と N-decylSP は応力下で黄緑色、実験後は青色に変化した。N-heptylSP と N-decylSP の黄緑・青色は、鎖長の短い N-methylSP,

N-propylSP, N-pentylSP の緑・紫色に比べると色が薄く、ずれ応力による MC の生成量が少な

表1 アルキル鎖長の異なるニトロスピロピランとMC凝集体のクロミズム

spiropyran ⁽ⁿ⁾	常圧	ずれ応力実験		光照射	
		応力下	実験後	UV	Vis
N-methylSP ⁽¹⁾	淡黄色	緑色	紫色	紫色	淡黄色
N-propylSP ⁽³⁾	乳白色	緑色	紫色	青紫色	乳白色
N-pentylSP ⁽⁵⁾	乳白色	緑色	紫色	青紫色	乳白色
N-heptylSP ⁽⁷⁾	乳白色	黄緑色	青色	青色	乳白色
N-decylSP ⁽¹⁰⁾	乳白色	黄緑色	青色	青色	乳白色
MC凝集体	濃紫色	緑色	紫色	—	(紫色が退色)

いことを示唆している。

光応答性：N-methylSP に紫外光を照射すると、淡黄色から次第に紫色に変化し、可視光によって徐々に色が戻る。これに対して、N-propylSP, N-pentylSP は紫外光によって直ちに青紫色に変わり、可視光で容易に乳白色に戻る。同様に、N-heptylSP と N-decylSP は、青色と乳白色の色変化を示した。その応答性は、N-pentylSP は N-propylSP より速く、N-heptylSP と N-decylSP は、N-pentylSP と同程度であった。(N-methylSP<<<propyl<pentyl = heptyl = decyl)

(2) ラマンスペクトル

図2に(a)N-methylSP, (b)N-pentylSP, (c)N-decylSP, (d)MC 凝集体のラマンスペクトルを示す。

N-methylSP はニトロ基の強いバンド A(1330cm^{-1})のあるスペクトル(a)を示すが、応力下の緑色では蛍光が強く振動スペクトルは得られなかった。ずれ応力実験後の紫色(a')では蛍光は弱くなり、MC型を示す弱いバンド 1120cm^{-1} (B)と 1450cm^{-1} (C)が SP型に重なった形状になった。他の SP はいずれも常圧では、N-pentylSP(b)や N-decylSP(c)のように(a)と同一形状のスペクトルを示し、応力下の緑/黄緑色では強い蛍光が観測された。これに対して、応力後のスペクトルは、バンド B,C が鎖長に依存して弱くなった。N-propylSP のバンド B,C は N-methylSP と同程度であったが、N-pentylSP(b')では非常に弱くなり、N-heptylSP, N-decylSP ではスペクトル(c')のようにバンド B,C は見られず、元の SP の形状に戻っていた。このことは、応力によって SP は MC に異性化するが、応力を抜くと SP に戻り、その割合は、アルキル鎖長が長いほど多くなることを示している。

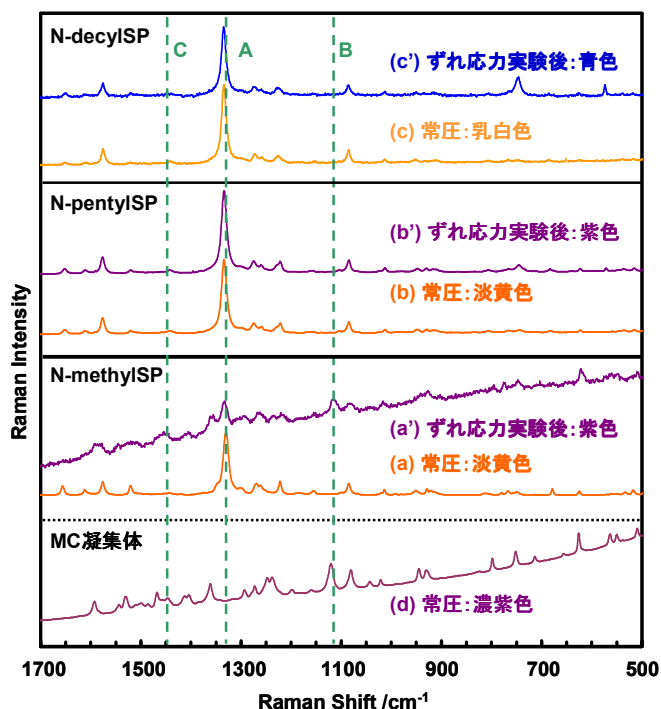


図2 N-methyl, decylSP, MC凝集体のラマンスペクトル

(3) MC 凝集体

N-methylSP のシクロヘキサン溶液($5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$)に紫外光を照射すると、光異性化した MC が濃紫色の凝集体として生成する。この凝集体にずれ応力を加えると緑色に変わり、応力を抜くと、紫色を示した。凝集体のラマンスペクトル(d)には、バンド B, C が明瞭に観測されている。N-methylSP の実験後の紫の分子は SP 型が主であるが、一部は MC の凝集体として存在していると示唆される。他の鎖の長い SP についてもシクロヘキサン溶液から凝集体が得られたが、生成量は少なかった。このことは、アルキル鎖の長い MC 凝集体は不安定で生成しにくいと考えられる。ずれ応力によって生成する MC もアルキル鎖が長いほど量が少なく、SP に戻りやすい状態になり、N-pentylSP と N-decylSP はほぼ SP に戻っていると考えられる。

1.日本化学会西日本大会 2009 松山 1P026, 2009 名古屋 3P045, 2010 大阪 4C05

2.M.Inokuchi et al., Synth.met., 152,421(2005)

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.