

スピロピランに対するずれ応力効果

(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*・花田 唯*・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)の固相でのずれ応力によるクロミック挙動を調べている[1-4]。6-ニトロスピロピラン (NitroSP、Fig1.a) は、ずれ応力によってメロシアニン(merocyanine, MC)への異性化が誘起され、淡黄色から緑・紫色への色変化を示す。本研究では、NitroSP、HydroxySP(b)、NaphtoSP(c)のずれ応力によるクロミック挙動をまとめ、ラマンスペクトルと MC 凝集体の生成から機構について考察する。

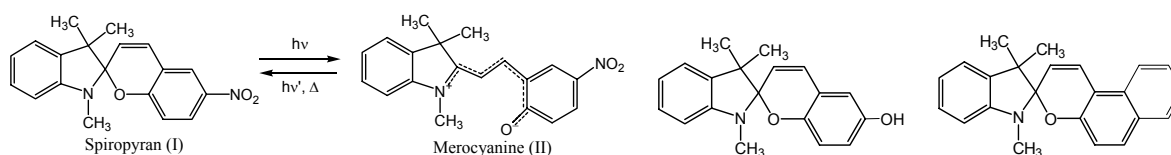


Fig.1 (a) photochromism of 6-nitrospiropyran

(b) HydroxySP

(c) NaphtoSP

【実験】・**応力実験**：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。上下アンビル ($\phi 1.5$ mm) 間の試料を加圧後、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。・**メロシアニン(MC)凝集体の調製**：NitroSP の無極性溶媒であるシクロヘキサン溶液に紫外光を照射すると、濃紫色の MC 凝集体が生成する。HydroxySP と NaphtoSP についても同様の方法を用いた MC 凝集体の調製を試みた。

【結果・考察】

表 1 に、NitroSP、HydroxySP、NaphtoSP のずれ応力によるクロミック挙動と MC 凝集体の生成についてまとめる。NitroSP (淡黄色)と HydroxySP(白色)は、ずれ応力によって緑色、応力を抜くと紫と青色に変化し、緑と紫 / 青色の間は可逆であった。可視光の照射によって、NitroSP の紫色は淡黄色に戻ったが、HydroxySP の青色は変化しなかった。また、NaphtoSP(白色)は、ずれ応力下で紫色に変化し、応力を除くと可逆的に白色に戻った。

Table1. Chromic Behavior of Spiroyrans & Formation of MC aggregates

Spiroyrans	Shear Stress		Formation of MC aggregates
	under	After experiment	
NitroSP Light yellow	green	Purple (SP+MC) reversible	○
HydroxySP white	green	Blue (MC+SP) reversible	△
NaphtoSP white	purple	White (SP) reversible	×

図 2 に、ラマンスペクトルを示す。

NitroSP では、応力下の緑色(b)は強い蛍光のために振動スペクトルを測定できないが、応力後の紫色(c)では蛍光は弱くなり、実験前の SP 型(a)に A 1120 cm^{-1} と B 1450 cm^{-1} の弱いバンドを重ねた形状をしている。このバンドは凝集体(d)でも観測され、MC の存在を示している。ずれ応力後の NitroSP は主に SP 型であるが、一部はずれ応力によって異性化した MC として存在していると考えられる。

HydroxySP の実験前(a,白色)には A 1300 cm^{-1} や B 1600 cm^{-1} に明瞭なバンドがあるが、応力下の緑色(b)は蛍光が強く、バンドは見えない。応力後の青色(c)では蛍光は弱くなり、応力前(a)とは異なる位置にバンドをもつスペクトル(c)が現れた。HydroxySP のシクロヘキサン溶液に紫外光を照射すると、MC 凝集体が青色粉末として生成した。このスペクトル(d)は青色(c)とほぼ同一の形状であった。このことは、ずれ応力によって HydroxySP はほぼすべて MC に異性化し、応力を除いた後も、MC 凝集体として安定に存在することを示している。

NaphtoSP では、応力前(a)の A、B などのバンドが応力下(b)では幅広く、高波数に移動し、応力後の(c)は、応力前(a)とほぼ同じ形状に戻った。NaphtoSP のシクロヘキサン溶液に紫外光を強く長時間照射したが、生成物は得られなかった。また、溶液での MC への異性化によるフォトクロミズムも観察できず、NitroSP や HydroxySP に比べて SP 型が安定であり、MC を生成しにくい構造であると考えられる。そのため、ずれ応力下の紫色では NaphtoSP は閉環構造を保ち、応力を除くことで可逆的に元の構造に戻ったと考えられる。以上のように、ずれ応力によって NitroSP と HydroxySP から MC を生成し、応力後の状態は MC 凝集体の安定性と関係し、NitroSP はわずかな MC と共存する SP 型に戻るが、HydroxySP は MC 型になる。また、NaphtoSP は SP 構造を保ち、可逆的な色変化を示すことが明らかとなった。

1. M. Inokuchi *et al.*, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005).
2. I. Shirotani *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 2010 (本会)3P049, 2009 3P045, 日本化学会春季年会 2010 1PB-061, 1PB-062.

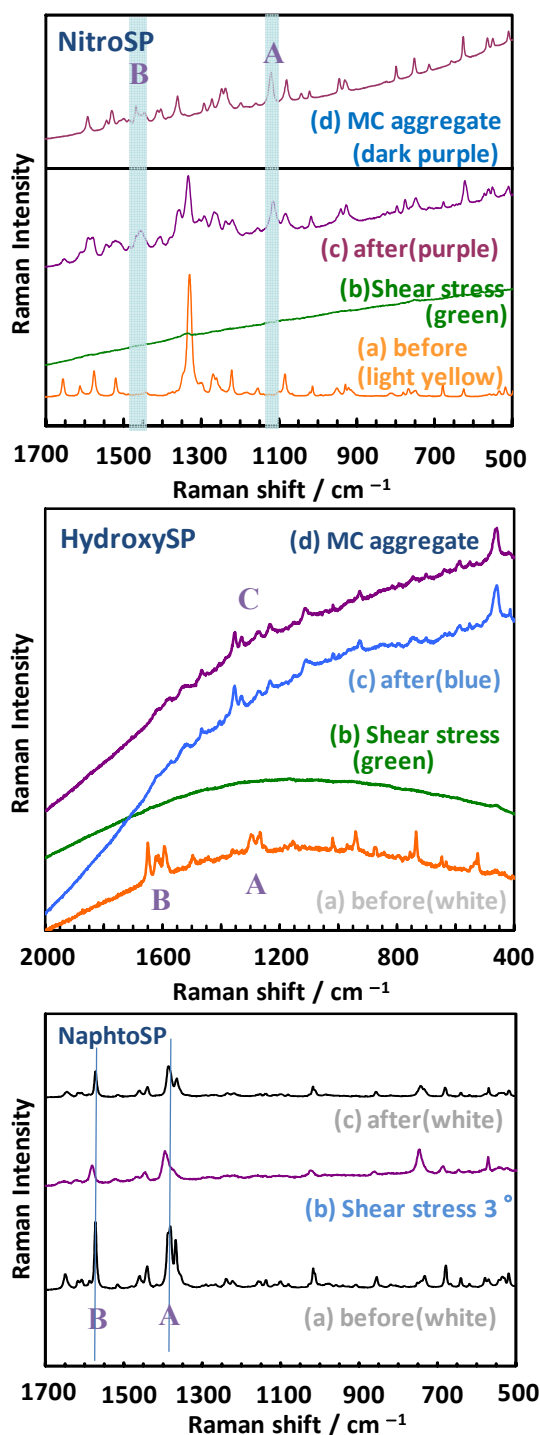


Fig. 2 Raman Spectra of Spiropyran