

2C20

カチオン性スピロピランを内包した無機層状化合物のクロミズム特性

(市立山口東理大・工) ○舟浴佑典、下西恭介、高木章広、井口眞

Photochromic and piezochromic behavior of clay minerals incorporating cationic spiropyran

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi) ○Yusuke Funasako, Kyosuke Shimonishi, Akihiro Takaki, Makoto Inokuchi

【序】 代表的なフォトクロミック分子であるスピロピラン類は、溶液中で紫外光を照射することによって、黄色の SP 型から赤色もしくは紫色の MC 型へと異性化を示す。また、可視光を照射することで元の SP 型へと戻る。さらに、カチオン性のピリドスピロピラン (**PSP**⁺)を含む塩は、結晶中においても同様のフォトクロミズムを示す (図 1a)。当研究室ではこれまで、スピロピランやジアリールエテンなどのフォトクロミック結晶に応力を作用させることで、特異的な異性化挙動を示すことを見出してきた。そこで本研究では、**PSP**⁺をスメクタイト系粘土鉱物 (図 1b)の一種であるモンモリロナイト (**Mont**)やスメクトン SA (**SSA**)と複合化させ、結晶状態とは異なる雰囲気下での光および応力応答性を検討した。スメクタイト系粘土鉱物はアニオン性のケイ酸層状構造の間に交換可能な陽イオンを有するため、種々のカチオンを内部に取り込むことが可能である。本研究では同一原料を用いて、**PSP**⁺をナノシート層間に導入した複合膜と、ナノシート凝集体間に導入した凝集膜の 2 種類を合成し、集合状態と異性化挙動の相関を明らかにした。

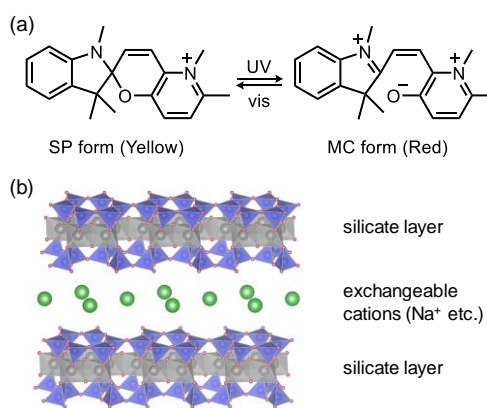


図 1. (a) **PSP**⁺の構造式とフォトクロミズム、
(b) スメクタイト系粘土鉱物の結晶構造。

【実験】 **Mont** の水分散液を 1 時間超音波処理し、**[PSP]I** 水溶液と混合後メンブレンフィルターでろ過することで膜厚 2 μm 程度の複合膜 (**H-Mont**)を得た。また、**[PSP]I** の MeCN 溶液中に **Mont** を分散させろ過することで凝集膜 (**A-Mont**)を得た。**SSA** についても同様の方法で 2 種類の試料を合成した。得られた試料について、吸収スペクトルからフォトクロミズム挙動を明らかにした。ダイヤモンドアンビル高圧セル (静水圧下)、もしくは回転式高圧セル (ずれ応力下)を用いて、応力下における異性化挙動についても検討した。

【結果と考察】

1. 合成と基本的性質

H-Mont および **A-Mont** について、イオン交換前後の母液の吸収スペクトル変化から **PSP**⁺カチオンの充填率を見積もった。**H-Mont** の原料比 ([**PSP**]I と **Mont** の仕込み比) が 70% までは充填率も同程度であったが、80% 以上では原料比よりも低い値を示し、かつ大きなばらつきが見られた (図 2)。これは、イオン交換前の **Na**⁺ に比べ **PSP**⁺ のサイズが大きいためであると考えられる。超音波未処理の **A-Mont** ではさらに充填率は低い値を示した。**H-SSA** についても **H-Mont** と同様の傾向が見られた。

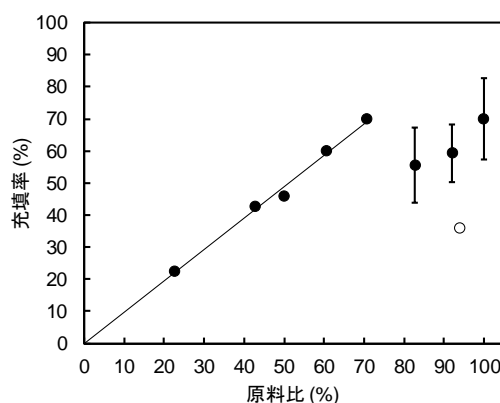


図 2. **H-Mont** および **A-Mont** における原料比と充填率の関係。●: **H-Mont**, ○: **A-Mont**.

2. クロミズム特性

H-Mont および **A-Mont** について、光照射時における異性化挙動について検討した。黄色の **H-Mont** (充填率 43%) に 365 nm の UV 光を照射しても目立った変化は見られず、7 時間後にはわずかに濃黄色となった。吸収スペクトルでは 416 nm のピーク強度の増大が見られ、異性化後の MC 型がプロトン化された化学種の吸収極大波長と一致した。一方、黄色の **A-Mont** (充填率 41%) では、3 分程度で極性溶媒中と同様の SP 型から MC 型への異性化が認められた。**H-Mont** および **A-Mont** に静水圧やずれ応力を作用させても、光照射時と同様にそれぞれ濃黄色、紫色への色変化を示した。

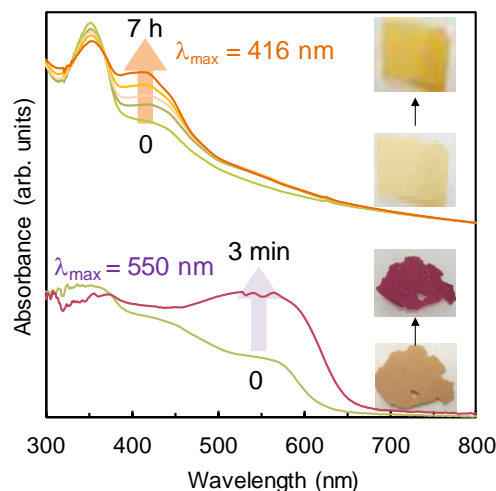


図 3. **H-Mont** (上) および **A-Mont** (下) の UV 光照射時における吸収スペクトルおよび色変化の様子。

H-Mont の特異な異性化挙動は、天然物由来の **Mont** 層内に含まれるプロトンが異性化後の **PSP**⁺ と反応したことに起因する。

H-Mont は合成過程の水分散と超音波処理によって **PSP**⁺ と **Mont** ナノシートが緻密な積層膜を形成しているのに対し、**A-Mont** では凝集体の内部や表面に **PSP**⁺ が付着したような集合状態をとっているため、**Mont** 層内のプロトンと反応する度合いが異なることが原因と考えられる。このことは、試料の SEM 観察による結果とも一致する。実際に、合成粘土鉱物である **SSA** を用いた場合には、プロトン化は見られなかった。

以上のように、異なる方法で合成した **PSP**⁺-粘土鉱物複合体の集合状態と異性化挙動の相関を明らかにした。

【文献】

- (a) T. Inoue, M. Inokuchi, *Chem. Lett.* **2015**, 7, 911; (b) T. Inoue, M. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 671.