

ナフトスピロピランのずれ応力下の開環反応と赤外スペクトル

(山口東理大院工¹) ○大谷 優生子¹・濱本信次¹・井口眞¹

Ring-opening reaction of naphthospiropyran under shear stress and its infrared spectrum (¹Graduate School of Engineering, Sanyo-Onoda City Univ.) ○Yukiko Ohtani,¹ Nobutsugu Hamamoto,¹ Makoto Inokuchi¹

In this study, ring-opening reaction of naphthospiropyran (SP-ph) crystal was investigated in order to control chemical bonding using shear stress. SP-ph crystals showed no photochromism but turned purple under weak shear stress and then green via blue under strong shear stress. Upon releasing stress, the purple state reversibly returned to white, while the blue and green colors passed through red and turned yellowish brown. The IR spectrum showed peaks due to merocyanine (MC) generated by shear stress. The blue and green states became dark purple after repeated stress application and remained red even after releasing stress. The fading of the red states by visible light irradiation suggests that the ring-opening reaction was induced by the shear stress, resulting in the formation of MCs.

Keywords : *spiropyran; Shear stress; Infrared spectra; Hydrostatic pressure; Ring opening reaction*

ずれ応力を利用した化学結合の制御を目的として、光異性化による結合の開裂を示すスピロピラン(SP)結晶に対するずれ応力効果を調べている。ずれ応力は DAC 型回転式高圧セル(sDAC)のダイヤモンドアンビル間(キュレット面φ1 mm)に試料を挟み、下アンビルを回転させることで発生させる。本研究では、ナフトスピロピラン(SP-ph)のずれ応力下での開環反応を顕微赤外スペクトルから考察した。

SP-ph 結晶は白色で常温常圧ではフォトクロミズムを示さない。この結晶に弱いずれ応力を加えると紫色(吸収 $\lambda_{\max}$ = 585 nm)を呈し、さらに応力を印加していくと青色から緑色($\lambda_{\max}$ = 610 nm)に変化した。色変化は静水圧下においても観察され、紫色(2.3 GPa)、青色(3.5 GPa)、緑色(4.0 GPa)であった。紫色の状態から除圧した場合は可逆的に白色に戻るが、青色と緑色の状態から除圧すると、赤色を経て黄褐色になった。

ずれ応力による SP-ph の赤外吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示す。弱い応力下の紫色(b) では、常圧下 (a) には見られない吸収(●)が現れた。この吸収は(c)から(d)へと応力が強まるにつれて高波数へ移動する。これは低温で光異性化により生成した赤色のメロシアニン(MC)の吸収と一致しており、応力による開環反応を示している。

次に、キュレット面中心部の開環体を含む青や緑色の状態に強いずれ応力を繰り返し印加すると暗紫色になった。除圧すると赤色に変化するが、観察光のもとで数分間かけて退色した。低温での紫外光によって生成する開環体は赤色であり、応力下の紫色を除圧する際に赤色を呈する。このことから、異方的な強いずれ応力によって暗紫色の状態では分子に大きな歪みが誘起され、除圧後に固相で安定に観察できる MC が生成したと考えられる。

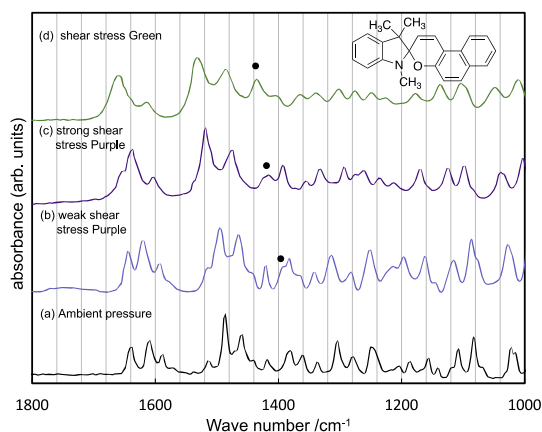


Fig.1 IR spectra of SP-ph under shear stress