

9-ヒドロキシトリプチセンの置換基に依存したずれ応力効果

(山口東理大院工¹・九大先導研²) ○徳久 一騎¹・大谷 優生子¹・服部 聖也¹・濱本 信次¹・井口 眞¹・岩田 隆幸²・新藤 充²

Shear stress effect of 9-hydroxytryptycenes depending on substituents. (¹Graduate School of Engineering, Sanyo-Onoda City University, ²Kyusyu University IMCE) ○Ikki Tokuhisa,¹ Yukiko Ohtani,¹ Seiya Hattori,¹ Nobutsugu Hamamoto,¹ Makoto Inokuchi,¹ Takayuki Iwata² Mitsuru Shindo²

9-Hydroxytryptycenes (TP) undergo ring-opening reaction under strongly acidic conditions, such as with TfOH. In this study, we investigated the cleavage of chemical bonds of TP through the infrared spectrum under shear stress. [OMe]₂TP and [OMe]₃TP did not show color change under shear stress. In addition, [OMe]₆TP changed color due to stress but returned reversibly. In the infrared spectrum, the peak moved to a higher wavenumber and became broad. [OMe]₆TP showed the hysteresis in IR spectrum after releasing stress. This spectral behavior suggests molecular distortions induced by shear stress, although stress could not lead the ring opening reaction. In contrast, [TMS]₃TP exhibited irreversible IR spectral change, showing the cleavage of chemical bonds. The shear stress effects are depended on the substituents on TPs.

Keywords : Triptycene, Shear stress, Infrared spectrum

我々は、ずれ応力によって化学結合を制御することを目標に、開裂しやすい結合を有する分子に対するずれ応力効果を調べている。9-ヒドロキシトリプチセン(TP)類には酸性条件下で化学結合が開裂し、アントロン誘導体を生成するものがある¹⁾。本研究では、Fig.1のTP結晶のずれ応力下の光学スペクトルから結合開裂と分子の歪みについて考察した。

メトキシ(OMe)基を有する**1** [OMe]₂TPと**2** [OMe]₃TPは、ずれ応力下で色変化せず、赤外スペクトルは応力によって幅広く高波数に移動するが、除圧すると形状は可逆的に戻った²⁾。一方、**3** [OMe]₆TPは強いずれ応力下で黄色に変化し、除圧後は白色に戻った。Fig.2に示す**3**の応力下の赤外スペクトルは、**1,2**に比べ、C=C伸縮振動の吸収(1400 cm⁻¹)などの形状の変化が大きく、除圧後も全体に履歴が残った。**1~3**は応力の印加によって結合の開裂は起こしていないが、**3**は**1,2**よりも分子が歪んだ状態にあると考えられる。これに対して、TMS(SiMe₃)基を有する**4** [TMS]₃TPはずれ応力で不可逆に色変化し、開環反応が誘起された³⁾。以上のように、ずれ応力効果はTPの置換基に依存した分子構造の歪みと結合の開裂を誘起する。

1) T. Iwata, R. Kawano, T. Fukami, M. Shindo, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104160.

2) 大谷, 濱本, 井口, 岩田, 新藤 第61回 化学関連支部合同九州大会、PC-0033 (2024)

3) 服部, 濱本, 井口, 岩田, 新藤 日本化学会第 103 春季年会 (2023) P1-3am-38.

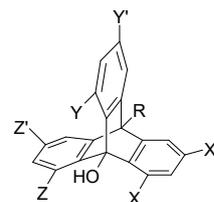


Fig.1 Structure of 9-hydroxytryptycene

1. [OMe]₂TP X, X'=OMe, R=H
2. [OMe]₃TP X, Y, Z=OMe, R=n-Bu
3. [OMe]₆TP X, Y, Z, X', Y', Z'=OMe, R=n-Bu
4. [TMS]₃TP X, Y, Z=TMS, R=hexyl

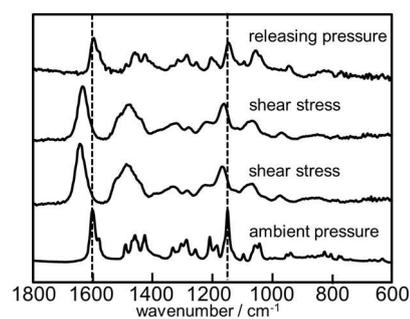


Fig.2 Infrared spectrum of (OMe)₆TP(3)