

## 熔融スピロピラン膜の自己極性場中での非一次熱異性化反応

### Non-first order thermal isomerization reaction in a self-polar field of molten spiropyran films

○辻岡強<sup>\*1</sup>、沈君偉<sup>2</sup>、中村振一郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大阪教育大学、<sup>2</sup>熊本大学

T. Tsujioka<sup>1</sup>, J-W. Shen<sup>2</sup>, S. Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Osaka Kyoiku Univ., <sup>2</sup>Kumamoto Univ.

\* E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

フォトクロミック・スピロピラン分子は、UV 光照射によりメロシアニン体 (MC) となって着色するが、室温レベルの温度でも熱消色してスピロピラン体 (SP) に戻ることはよく知られている。スピロピランはこの特性を利用して、屋外では太陽光により着色し、屋内では消色するサンガラスや衣類などに応用されている。最近我々は、このような熱戻り型スピロピランの特定種において、真空蒸着形成した消色状態膜をそのガラス転移点 (T<sub>g</sub>) 以上に加熱すると着色し、かつ通常溶液中での 1 次の反応性とは異なり非一次の反応性を示すことを見出したので報告する。

スピロピラン (SPP、東京化成工業、D5626) のメタノール溶液は青色に呈色するが、これは極性溶媒中における熱異性化によるソルバトクロミズムである<sup>1)</sup>。SPP 蒸着膜はその T<sub>g</sub> (54°C) 以上に加熱しても分子自体の極性により異性化の熱平衡状態である青色に着色する<sup>2)</sup>。そこで蒸着直後の無色の SPP 膜を、T<sub>g</sub> 以上の環境に保管してその熱着色反応を観察したところ、経過時間に対してある時点で急激に着色するという非一次の反応性を示した (図 1 上と左)。一方蒸着膜に UV 照射して得られた濃い青色状態の膜に熱消色反応をおこすと、非一次ではなく一次反応に近い反応性が観察された (図 1 右)。熱着色反応における非一次反応性の原因は、生成された極性の大きな MC 体が周囲の SP 体の異性化を促進することが原因である (図 2 左)。一方一次の消色反応性は、UV 照射による初期着色状態が SP 体と MC 体が均等に生成された混合状態であるため、MC 体の SP 体への独立した熱消色反応が支配的になることが原因である (図 2 右)。

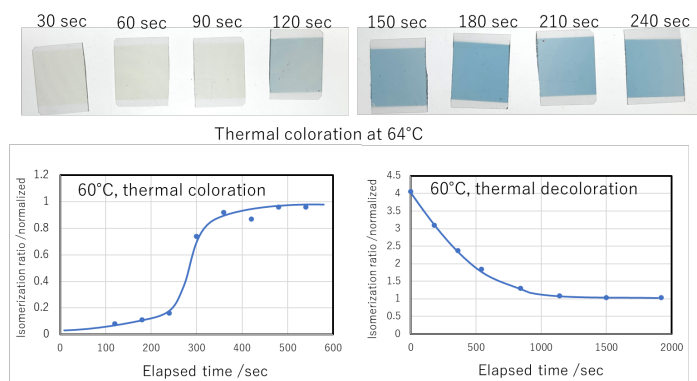


Fig. 1 Thermal coloration and decoloration of SPP films. Normalized to thermal equilibrium state.

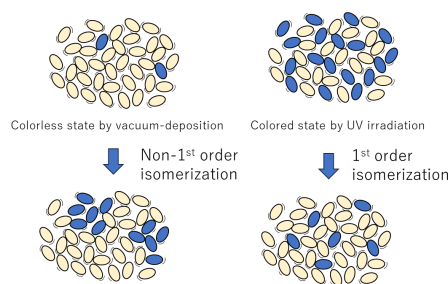


Fig. 2 Thermal isomerization model of SPP films.

1) L.Kortekaas, W.R. Browne, Chem.Soc.Rev., 48, 3406 (2019)

2) 辻岡 他、2024 年秋の応物 18p-05-2