

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：35504

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550130

研究課題名（和文）ずれ応力と光の複合型シェアクロミズムの創成

研究課題名（英文）Creation of Shearchromism Generated by Shear Stress and Light

研究代表者

井口 眞 (INOKUCHI MAKOTO)

山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：80291821

研究成果の概要（和文）：光による色の変化を示すフォトクロミック結晶の光応答性をずれ応力（シェアストレス）によって制御する新たな方法—シェアクロミズム—を創成することを目的とし、分光測定から分子の構造を調べた。ニトロスピロピランの開・閉環型の光異性化は、ずれ応力によって抑制され、光応答性は分子の形・アルキル鎖長に依存した。ジアリールエテン PFCP の光異性化が応力と光の調節によって制御される可能性を見出した。また、アゾベンゼン DN-azo の応力による構造変化は光による変化に類似することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to create the "Shearchromism" which is able to control the photochromic properties by the application of shear stress coupled with the light irradiation. In order to investigate the molecular structures of photochromic compounds, we have performed the *in situ* observations under microscope with spectroscopic measurements. For nitrospiropyran, the photoisomerization between open and closed-ring isomers was suppressed by the shear stress and its response was depended on the molecular shape. For diarylethene of PFCP, it was suggested that the photochromic behavior could be adjusted by the effect of shear stress and light. For azobenzene derivative, the Raman spectra suggest that the shear stress acts the molecules in the crystals in the same way as light irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ずれ応力・高圧実験・フォトクロミズム・メカノクロミズム・赤外ラマンスペクトル・スピロピラン・ジアリールエテン・アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

固体に作用する応力には、圧力とずれ応力（シェアストレス (shear stress)、剪断応力、図 1）があり、自然界にはずれ応力の作用が観察される。たとえば、地震に関連した断層のずれによる地電流、地中での高温高圧条件によるダイヤモンドの生成、乳鉢を用いた固相反応による物質合成などである。このよう

なずれ応力には圧力とは異なる現象を引き起こす効果があるが、実験手法、特に定量的な扱いが

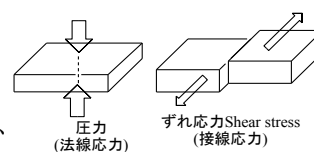


図1 圧力とずれ応力

できないため、固体の物性研究や物質合成に用いた例は少なかった。このような状況にお

いて、我々は、高圧下での物性測定の実験を踏まえて、回転式高圧セルを用いた薄膜に対するずれ応力実験を行ってきた。メカノクロミズム（色変化）を示す白金グリオキシマー錯体(Pt(dpg)₂)に対するずれ応力効果をラマンバンドの圧力依存性に基づいて定量的に扱い、静水圧よりも分子に効果的に作用することを見出した。また、ペントセンは、ずれ応力による化学結合の切断、開裂を示した。これらの結果を受けて、フォトクロミズムを示すスピロピランの異性化に対するずれ応力と光の効果を調べ始めた。

2. 研究の目的

フォトクロミック化合物の薄膜にずれ応力を作用させながら、光を照射し、固相でのクロミック挙動を調べ、応力と色・分子構造の関係を明らかにする。

これまでにニトロスピロピランにおいて見出したずれ応力効果（緑・紫への色の変化、フォトクロミズム・光応答性の低下）からクロミック挙動には、分子が構造を変化するための"空間"が必要であることが示唆された。本研究では、ずれ応力によって"空間"を調節し、異なる波長の光を照射することによってクロミック挙動を制御する、ずれ応力と光を複合的に用いた新たな固相クロミズムを方法の開拓することを目的とする。研究対象は、アルキル鎖長の異なるニトロスピロピランと各種スピロピラン誘導体(図 3, 4)、ジアリールエテン PFCP と CMTE(図 5, 6)、アゾベンゼン誘導体 DN-azo(図 7)とした。

3. 研究の方法

(1) 試料 ニトロスピロピランとアゾベンゼン DN-Azo は合成、精製した。他の試料は、市販のものを用いた。

(2) 応力実験 静水圧実験には、ダイヤモンドアンビル高圧セル (DAC) を使い、圧力はルビー蛍光法で測定した。ずれ応力実験には、図 2 のように下アンビルの回転機構をもつ DAC を用いて、アンビル間で試料にずれ応力を作用させた。ラマン分光にはサファイアアンビル、赤外分光にはダイヤモンドを用いた。

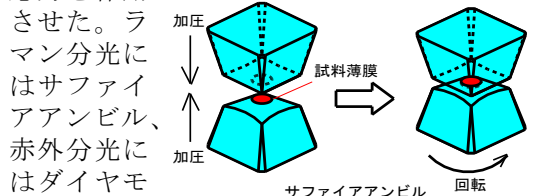


図2 回転式ずれ応力高圧セル 模式図

(3) 光照射 キセノン光源 (100 W) にミラーモジュールとフィルターを組み込み、特定の波長領域の光を照射する。

(4) 分光測定 顕微ラマン分光器 Renishaw Ramascope 1000 (励起光 780 nm) および赤外分光器 JASCO FTIR-4200ST を用いた。

4. 研究成果

(1) スピロピラン

① ニトロスピロピラン

スピロピラン (spiropyran, SP) は、紫外光によって紫色の開環体メロシアニン (merocyanine, MC) に異性化し、可視光によって可逆的にSPに戻るフォトクロミック分子である (図3)。これまでに次の応力と光の効果が明らかになっている。はじめに、ニトロスピロピラン薄膜 (MethylSP、淡黄色) は、ずれ応力によって緑色、応力を除くと紫色に変化し、紫色には開環体MCが含まれる。次に、常圧の薄膜は紫外光で紫色に変化し、可視光で淡黄色に戻るが、ずれ応力下の緑色では、紫外光と可視光のいずれを照射しても色は変化しない光異性化の抑制された状態になることである。このような現象は、分子周囲の空間に関係すると考え、アルキル鎖の異なる MethylSP、PropylSP、PentylSP およびシクロデキストリン包接 MethylSP について応力と光の関係を調べたところ、光応答性が向上することが分かった。これらの結果を受けて、本研究では、アルキル鎖を長くした HeptylSP、DecylSP、OctadecylSP を調べ、MethylSP、PropylSP、PentylSP と比較した。

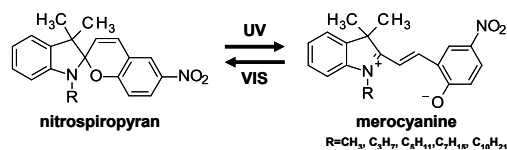


図3 ニトロスピロピランの光異性化

HeptylSP、DecylSP、OctadecylSP は、応力下で緑色、応力を抜くと青色に変化した。MethylSP に比べると緑・青色は薄かった。各ラマンスペクトルは、常圧では MethylSP に類似した形状であったが、応力下では蛍光が強く測定できなかった。応力を抜くとほぼ元の SP の形状に戻ったが、MethylSP に見られたメロシアニン (開環体) の弱いバンドは見られず、応力による MC の生成量が少ないことを示している。これまでの静水圧実験から緑色に変化する圧力は、MethylSP 2.6 GPa、PropylSP 2.0 GPa、PentylSP 1.5 GPa のように鎖長に依存して低下する傾向を見出していたが、さらに鎖を長くするとより低い圧力で薄く緑に着色し、圧力に応じて徐々に緑色が濃くなる変化が観察された。その範囲は、HeptylSP 1.3~2.8 GPa、DecylSP 1.9~3.4 GPa、OctadecylSP 0.7~2.9 GPa であった。また、MethylSP、PropylSP、PentylSP の薄膜は、紫外光による紫色への変色が鎖長に応じて速くなった。これに対して HeptylSP、DecylSP、OctadecylSP の変色の速さは PentylSP と同程度であった。ただし、鎖長の長い DecylSP と OctadecylSP は光応答性が高く、蛍光灯の弱い光でも容易に色が変わった。

②メトキシベンゾスピロピラン(MethoxySP)の白色薄膜は、ずれ応力によって緑色に変化し、応力を抜くと元の白色に戻った。ずれ応力下のラマンスペクトルには強い蛍光が見られたが、応力後はほぼ元のスペクトルに戻った。静水圧実験から3 GPa 以上でラマンスペクトルに励起光による蛍光が観測され、3.5 GPa 以上で緑色に変わった。

これまでに測定した4種のスピロピラン(図3, 4)はいずれも応力を加えると蛍光を発生し、さらに高压で緑色に変わることが確かめられた。NitroSPとHydroxySPの緑色に変わる圧力は2.9 GPa程度であり、常圧に戻したときにMCの紫色が残るが、MethoxySPとNaphthoSPは3.5 GPaと高く、可逆的に元の白色に戻った。このことは、緑色の圧力とMCの安定性が関連することが示している。

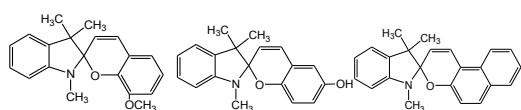


図4 MethoxySP, HydroxySP, NaphthoSP

(2) ジアリールエテン

紫外光と可視光による固相でのフォトクロミズムを示すジアリールエテン類に対する応力効果を調べている。本研究では、ジアリールエテンPFCP(図5)とCMTE(図6)に対する応力と光の複合的な効果を色の観察と分光測定から調べた。

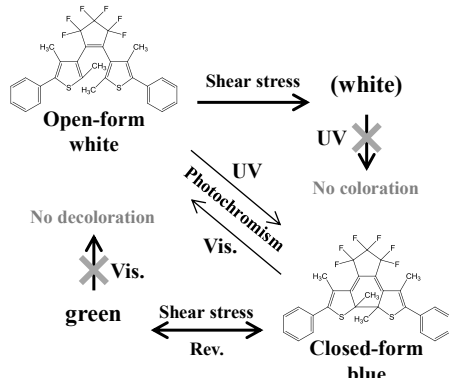


図5 ジアリールエテンPFCPの応力効果と光異性化

① 応力効果

図5にジアリールエテンPFCP結晶の応力と光による色の変化を示す。PFCPの白色の開環体は、紫外光により青色の開環体に異性化し、可視光により開環体に戻るフォトクロミズムを示すことが知られている。この紫外光照射前後の開環体と閉環体の結晶に対する応力と光照射の実験を行った。

ずれ応力実験：開環体(白色)は、ずれ応力による色変化は示さず、さらにずれ応力下の紫外光照射でも白色のままであった。これ

に対して、閉環体(青色)はずれ応力によって緑色への可逆的な変化を示し、応力下の緑色は可視光の照射では退色せず緑色を保っていた。この結果は、ずれ応力が開環体・閉環体のいずれに対してもフォトクロミズムを抑制することを示している。

静水圧実験：開環体(白)は、3 GPa程度の圧力では、白色のまま顕著な変化を示さなかったが、ダイヤモンドアンビルを用いて4 GPa以上に加圧すると、黄色に変化した。一方、閉環体には2.9 GPaで青色の退色が観察された。これは、可視光照射による閉環体(青)から開環体(白)へのフォトクロミズムに類似した色の変化である。また、この閉環体の静水圧による青色の退色は、ずれ応力による緑色への変化とは異なっており、ずれ応力効果の特異性を示している。

② 光学スペクトル

開環体(白色)は、ずれ応力による明瞭な色の変化を示さなかったが、ラマンスペクトルは全体が5~20 cm^{-1} 高波数に移動し、1635 cm^{-1} のバンド(aとする)が消失した。応力を抜くとバンドaが現れ、全体も可逆的に元に戻った。このバンドaは基準振動解析から開環体のフッ化五員環のC=C伸縮振動と帰属された。これは、異性化の際に環化する六員環の一部であり、ずれ応力はジアリールエテンの異性化に係わる結合に対して効果的に作用することを示している。

閉環体(青色)のラマンスペクトルは、常圧では励起光による開環体への異性化によって退色し、ずれ応力下の緑色は強い蛍光を発生するために測定できなかった。緑色の分子種を調べるために、赤外吸収スペクトルを測定した。常圧の開環体には開環体に見られない吸収(1530 cm^{-1} , 1485 cm^{-1})が観測されたが、応力下の緑色では見られず、応力によって開環体に異性化する可能性を示唆している。

③ 応力と光の複合効果

応力効果において述べたずれ応力によるフォトクロミズムの抑制は、ずれ応力と光を複合的に作用させることによって、光異性化によるフォトクロミズムを制御できることを示唆しており、このことを確かめるために応力下の試料に波長の異なる光を照射した。その結果、ずれ応力下の開環体(白色)に可視光を照射すると緑色に変化することを見出した。このとき、赤外スペクトルのフッ化五員環のC=C(1635 cm^{-1})は顕著に幅広くなった。この変化は、ずれ応力がC=Cを含むジアリールエテンの異性化によって開裂・閉環する六員環に強く作用し、光異性化の波長を変化させたことを示している。

・CMTEの応力効果

CMTEの開環体(黄色、図6)と閉環体(赤色)のずれ応力実験では、いずれも色の変化を示さなかったが、ずれ応力下ではフォトク

ロミズムが抑制された。また、静水圧実験では、閉環体の赤色結晶が 1.5 GPa 付近から橙色に変化した。

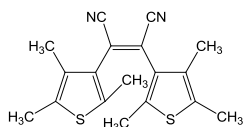


図6 ジアリアルエテン CMTE

(3) アゾベンゼン誘導体DN-azo

アゾベンゼンはcis-trans型のフォトクロミズムを示すことが知られている。本研究で研究対象としたアゾベンゼン誘導体DN-azo (図7) は、結晶中に水分子を包接することで金色光沢を示し、減圧すると水が抜けて光沢を失うことが報告されている。

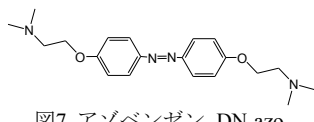


図7 アゾベンゼン DN-azo

① 光照射実験：DN-azo のクロロホルム溶液に紫外光(350 nm)を照射すると黄色から赤黄色に変化し、可視光(450 nm)を照射すると黄色に可逆的に戻るフォトクロミズムが観察された。一方、減圧後の DN-azo 結晶に紫外光と可視光を照射したが、色の変化は見られなかった。ただし、ラマンスペクトルの 1400~1500 cm^{-1} に観測される 2 本の N=N 伸縮バンドの強度比と線幅は明確に変化しており、光照射による結晶内での分子構造の変化を示している。

② 結晶に対する応力効果：結晶にずれ応力を加えると黄色から黄緑、さらに赤色に変化した。その後、応力を抜くと黄緑色は保持されたが、赤色の一部は黄緑色に可逆的に戻った。この色は応力下・応力後のいずれにおいても暗所では安定であった。黄緑色には 1.9 GPa、赤色には 2.5 GPa 相当の応力が作用し、応力に応じて 2 本の N=N 伸縮バンドに強度比の変化が観測された。これは、光照射と共通しており、ずれ応力による構造異性化の可能性を示唆している。

(4) まとめ

紫外光・可視光による色の変化を示すフォトクロミック化合物であるスピロピラン、ジアリアルエテン、アゾベンゼンの結晶にずれ応力と光を複合的に作用させ、結晶内での分子構造の変化を分光測定によって調べた。

スピロピランとジアリアルエテンには、応力によって閉環体から開環体への異性化が誘起されやすい、応力下ではフォトクロミズムが抑制される、応力下の緑色の分子種はラマン分光の励起光による強い蛍光を発するなどの共通した挙動が観測された。各種スピロピランの光異性化の応答性は、ずれ応力の強さによって変わるが、応力と波長の明瞭な

相関は見られなかった。しかし、ニトロスピロピランのアルキル鎖を長くすると、光応答性が向上することから、応力を使って分子周囲の空間を変えることで光異性化を制御できる可能性を示している。ジアリアルエテンには、紫外光で誘起されるフォトクロミズムがずれ応力下では可視光で誘起される現象を見出した。アゾベンゼンの結晶は、ずれ応力と光のそれぞれの作用によってラマンスペクトルに共通した変化を示し、応力と光による構造異性化の可能性を示唆している。

本研究の結果は、フォトクロミズムを誘起する光の波長を応力によって調節する新たなクロミズムの手法—シェアクロミズム—の可能性を示すことができた。この応力と光を複合的に用いる「shearchromism シェアクロミズム」の新しい手法を発展させて、「物理量」であるずれ応力を「化学量」である化学結合に転換する指針を得て、化学結合の切断、生成、組み換えを行う新たな制御法を創成することを目標として研究を進めている。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 25 件)

- ① 井上 健、井口 眞 他、ジアリアルエテンの光・応力誘起クロミズム、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学 (びわこ・くさつ)
- ② 八尋 弘志、井口 眞、金属光沢をもつアゾベンゼン誘導体 DN-azo に対する効力効果、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学 (びわこ・くさつ)
- ③ Makoto Inokuchi、Shear Stress Effects on Photochromic Spiropyrans and Diarylethenes
- ④ Takeshi Inoue、Makoto Inokuchi、Light and Stress Induced Chromism of Diarylethenes
- ⑤ Hiroshi Yahiro、Makoto Inokuchi、Stress Effect on Gold-Colored Crystal of Azobenzene Derivative DN-azo
- ⑥ Makoto Sumiyoshi、Ryouta Karatsu、Yasuhisa Kobayashi、Makoto Inokuchi、Shear Stress Effects on Organic Thin Films
- ③~⑥ The 2nd International Workshop for Green Innovation 山口東京理科大学液晶研・先進材料研合同シンポジウム、2013 年 03 月 11 日、山口東京理科大学
- ⑦ 八尋弘志、井口 眞、アゾベンゼン類に対する効力効果、日本化学会西日本大会、2012 年 11 月 10 日、佐賀大学 (本庄)
- ⑧ 井上 健、井口 眞 他、ジアリアルエテンのフォトクロミズムに対する効力効果、2012 年 11 月 10 日、佐賀大学 (本庄)
- ⑨ 井上 健、井口 眞 他、ジアリアルエテン CMTE のフォトクロミズムに対するずれ効力効果、分子科学討論会 2012、2012 年 9 月 21 日、東京大学 (本郷)
- ⑩ 井上 健、井口 眞 他、Shear Stress Effects

- on Photochromic Diarylethens and Spiropyran, The 1st International Workshop for Green Innovation 山口東京理科大学 液晶研・先進材料研合同シンポジウム、2012年3月12日、山口東京理科大学
- ⑪ 井上 健、井口 眞 他 ジアリアルエテンの光と応力によるクロミズム、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ⑫ 井上 健・井口 眞 他 ジアリアルエテンに対するずれ応力効果、第38回化学関連支部合同九州大会、2011年7月9日、北九州国際会議場
- ⑬ 井上 健、井口 眞 他 ジアリアルエテンのずれ応力によるクロミズム、日本化学会西日本大会、2011年11月13日、徳島大学(常三島キャンパス)
- ⑭ Makoto Inokuchi、Shear Stress Effects on Photochromic Spiropyran and Diarylethenes、International Workshop on Organic/Hybrid Materials and Devices for Photonics and Energy、2011年10月19日、武漢大学化学教室(中国)
- ⑮ Makoto Inokuchi et al.、Shear Stress Effects on Photochromic Spiropyran and Diarylethenes、The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)、2011年9月26日、Collegium Europaeum Gnesense (Poznan-Gniezno, Poland ポーランド)
- ⑯ 大嶋 修平・井口 眞 他、ニトロスピロピランに対するずれ応力効果、
- ⑰ 井上 健・井口 眞 他、ジアリアルエテンに対する応力効果
⑯⑰日本化学会第91春季年会、2011年3月11日(予稿集発行日、東日本大震災のため会場での発表は中止。)
- ⑱ 大嶋 修平・井口 眞 他、アルキル鎖の異なるニトロスピロピランのずれ応力効果、日本化学会西日本大会、2010年11月6日、熊本大学(黒髪)
- ⑲ 大嶋 修平・井口 眞 他、ジアリアルエテンに対するずれ応力効果、日本化学会西日本大会、2010年11月7日、熊本大学(黒髪)
- ⑳ Makoto Inokuchi et al.、Shear Stress Effects on Spiropyran、
- ㉑ Shuhei Ohshima, Takeshi Inoue, Makoto Inokuchi et al.、Shear Stress Effects on Photochromic Compounds Spiropyran and Diarylethene、
⑳㉑The 10th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena、2010年10月18日 Co-op Inn Kyoto
- ㉒ 井口 眞 他、スピロピランに対するずれ応力効果、分子科学討論会、2010年9月17日、大阪大学豊中キャンパス
- ㉓ 大嶋 修平・井口 眞 他、ニトロスピロピランのずれ応力効果と光応答性、分子科学討論会、2010年9月16日、大阪大学豊中キャンパス
- ㉔ Makoto Inokuchi et al.、Shear Stress Effects on Nitrospiropyran、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010)、2010年7月7日、京都国際会館
- ㉕ M Inokuchi et al.、Shear Stress Effects on Spiropyran The 9th International Symposium on Functional π -Electron Systems、2010年5月27日、Georgia Institute of Technology (Atlanta, USA アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井口 眞 (INOKUCHI MAKOTO)
山口東京理科大学・工学部・教授
研究者番号：80291821

(2) 研究協力者

大嶋 修平 (OHSHIMA SHUHEI)
山口東京理科大学大学院 修士課程
(平成22年度)

井上 健 (INOUE TAKESHI)
山口東京理科大学大学院修士・博士課程
(平成22～24年度)

八尋 弘志 (YAHIRO HIROSHI)
山口東京理科大学大学院 修士課程
(平成24年度)

臼井 一貴 (USUI KAZUKI)
山口東京理科大学基礎工学部4年
(平成23年度)

住吉 真 (SUMIYOSHI MAKOTO)
山口東京理科大学工学部4年
(平成24年度)