

圧力を用いた結晶内空間の変化によるスピロピラン塩のフォトクロミズム制御

(和歌山高専¹・市立山口東理大工²・市立山口東理大院工³) ○舟浴 佑典¹、伊藤 友理香²、阿孫 壮大³、井口 眞^{2,3}

Control of Crystalline-State Photochromism in Spiropyran Salts by Pressure-Induced Manipulation of Reaction Cavities (¹National Institute of Technology, Wakayama College, ²Faculty of Engineering, and ³Graduate School of Engineering, Sanyo-Onoda City University) ○Yusuke Funaskao,¹ Yurika Ito,² Morihiro Ason,³ Makoto Inokuchi^{2,3}

The salts containing cationic spiropyrans [SP]⁺X⁻ with sufficient reaction cavity exhibit crystalline-state photochromism. In this study, we investigated the photochromic behavior of salts with different reaction cavity volumes (X = NO₃, SCN, BPh₄, I) under hydrostatic pressure. Upon UV irradiation under pressure, a yellow single-crystal of [SP]⁺NO₃⁻ turned purple up to 0.9 GPa. However, no color and spectral change occurred above 1.1 GPa. The photochromism of other salts was also suppressed above threshold pressures, which correlate with the reaction cavity volumes in crystals.

Keywords : Spiropyran, Photochromism, Pressure, Crystal structure, Reaction cavity

カチオン性スピロピランを含む塩[SP]⁺X⁻は、結晶中における反応空間体積 V_{cavity} が 8.9 Å³ 以上のときに固相で光異性化する(Fig. 1a)¹⁾。本研究では、 V_{cavity} の異なる塩 (X = NO₃, SCN, BPh₄, I) について、静水圧下における光異性化挙動を調べた。

常圧の[SP]⁺NO₃⁻ ($V_{\text{cavity}} = 8.9 \text{ Å}^3$) 結晶に紫外光を照射すると、黄色から赤紫色に光異性化した。この結晶に静水圧を加えた状態で同様に紫外光を照射すると、0.9 GPa までは色および吸収スペクトル変化を示すが、1.1 GPa 以上では変化が抑制された (Fig. 1b)。[SP]⁺SCN⁻ ($V_{\text{cavity}} = 9.6 \text{ Å}^3$)、[SP]⁺BPh₄⁻ ($V_{\text{cavity}} = 10.3 \text{ Å}^3$)、[SP]⁺I⁻ ($V_{\text{cavity}} = 12.0 \text{ Å}^3$) の結晶についても静水圧下で紫外光を照射すると、低圧域では光異性化を示した。しかし、[SP]⁺SCN⁻ では 1.5 GPa、[SP]⁺BPh₄⁻ では 1.3 GPa、[SP]⁺I⁻ では 2.4 GPa 以上の静水圧下では光異性化が抑制された。この結果は、常圧の V_{cavity} が大きい結晶ほど抑制には強い応力が必要であり、静水圧が結晶内の反応空間に効果的に作用していることを示している。

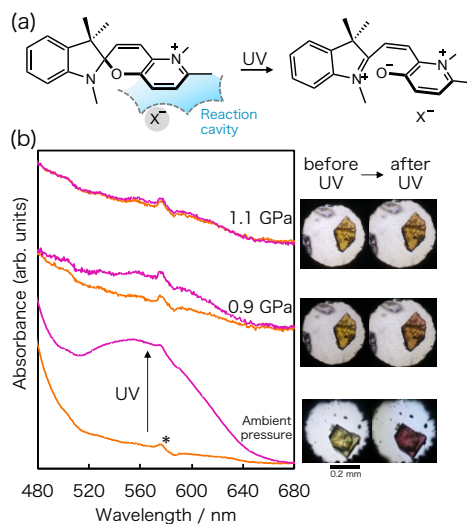


Fig. 1. (a) Photochromism of [SP]⁺X⁻ crystals. (b) Absorption spectra of [SP]⁺NO₃⁻ crystal under various pressure before and after UV irradiation. The asterisk indicates an instrumental artifact.

1) Y. Funasako, M. Ason, J.-i. Takebayashi, M. Inokuchi, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 7308–7314.