

## ずれ応力によるスピロピランの開環体の誘起と安定性

(市立山口東理大院工<sup>1</sup>・市立山口東理大工<sup>2</sup>・和歌山高専<sup>3</sup>) ○河村 光紀<sup>1</sup>、井口 眞<sup>1,2</sup>、舟浴 佑典<sup>3</sup>

The Open Ring Isomer of Spiropyran Induced by Shear Stress and its Stability

(<sup>1</sup> Graduate School of Engineering and <sup>2</sup> Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University, <sup>3</sup> National Institute of Technology, Wakayama College)

○Koki Kawamura,<sup>1</sup> Makoto Inokuchi,<sup>1,2</sup> Yusuke Funaskao<sup>3</sup>

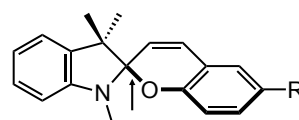
The shear stress effects on spiropyran (SP) crystals, which exhibit photochromism between ring-opening and closing, have been investigated in order to control the chemical bonding by shear stress. In this study, the open ring isomer of BrSP induced by shear stress was confirmed using infrared spectroscopy and its stability was compared with those of other spiropyrans.

BrSP showed the color change from yellow to green under shear stress and then to purple after releasing. When the purple color faded upon visible light irradiation, some increased and decreased absorption peaks in the difference IR spectrum were observed. The tendency of the spectral changes were almost same in NO<sub>2</sub>SP, which exhibits decreasing the open form, merocyanine, and increasing the closed form, spiropyran upon irradiation, whereas the degree of changes were much smaller than those of NO<sub>2</sub>SP. In addition, Cl-, H-, or MeO-substituted SPs showed green under shear stress. However, they immediately return to the original color after releasing. This behavior indicates that the stress produces the open ring isomers of the SPs, but their stabilities depend on the electron-withdrawing nature of the substituents.

**Keywords :** Spiropyran; Pressure; Shear Stress; Mechanochromism; Infrared Spectrum

ずれ応力による化学結合の制御を目標として、開環と閉環の光異性化を示すスピロピラン SP 結晶 (図 1) のずれ応力効果について調べている。NO<sub>2</sub>SP の黄色結晶は、ずれ応力を作用させると緑色を示し、除圧すると開環体メロシアニン MC を含む紫色に変化することを報告してきた。本研究では、ずれ応力による BrSP の開環体誘起について赤外分光法を用いて調べ、異なる置換基を持つ SP の開環体の安定性を考察した。

BrSP はずれ応力下で緑色を呈し、除圧すると紫色を示した。除圧後の紫色試料片 0.2 mm の顕微赤外吸収スペクトルを測定したが、形状は SP 型とほぼ同一であり、MC の生成を示す顕著な変化は見られない。これに対して、可視光照射による紫色の退色に伴う差スペクトルには、減少する吸収 (1458 cm<sup>-1</sup> など) と増加する吸収 (1468 cm<sup>-1</sup> など) が認められた。これは、光照射により NO<sub>2</sub>SP のずれ応力で生成した MC 型が減少し SP 型が増加する変化と同一であるが、その変化量は遥かに微小であった。また、ClSP、HSP、MeOSP にずれ応力を作用させたまま保つと緑色を呈するが、除圧すると直ちに元の SP 型の色に戻った。これらの結果から、ずれ応力はスピロピランの化学結合の開裂を誘起するが、MC 型の安定性は置換基の電子求引性に依存することが示唆された。



R: NO<sub>2</sub>, Br, OMe, Cl, H  
図 1. スピロピランの構造  
矢印は結合開裂部位