

| | |
|------------------|---|
| Title | バルマーランプのスペクトルとスピロピラン化合物のフォトクロミズム |
| Sub Title | Spectra of the light from a balmer lamp and photochromism of spiropyran compounds |
| Author | 大場, 茂(Oba, Shigeru) 向井, 知大(Mukai, Tomohiro) 小島, リカ(Obata, Rika) |
| Publisher | 慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会 |
| Publication year | 2012 |
| Jtitle | 慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.52 (2012. 9) ,p.1- 18 |
| JaLC DOI | |
| Abstract | 慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして、原子スペクトルと光の作用に関する実験を2007年から行っている。この実験では、バルマーランプを使って、水素原子からの可視部の発光波長をミニ分光器で測定し、リウドベリ定数を求める。その際にノイズピークも観察されるが、その原因を調べたところ、放電管中の水蒸気の分解でH の他に生じたOHとOによる発光であることがわかった(それぞれ309nmと777nm)。また、フォトクロミズム化合物の一種である、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン(以後、6-ニトロBIPSと略記する)のトルエン溶液にブラックライトの光をあて、青く着色する様子も観察しているが、室温が比較的高いと着色しにくくなる。この件について、追加実験および文献調査をした結果、温度が数度違うだけで、退色速度が約1.4倍に増えるためであることが判明した。 |
| Notes | 研究ノート |
| Genre | Departmental Bulletin Paper |
| URL | https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20120930-0001 |

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

バルマーランプのスペクトルと スピロピラン化合物のフォトクロミズム

大場 茂・向井知大・小畠りか

Spectra of the Light from a Balmer Lamp and Photochromism of Spiropyran
Compounds

Shigeru OHBA, Tomohiro MUKAI and Rika OBATA

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして、原子スペクトルと光の作用に関する実験を2007年から行っている。この実験では、バルマーランプを使って、水素原子からの可視部の発光波長をミニ分光器で測定し、リュードベリ定数を求める。その際にノイズピークも観察されるが、その原因を調べたところ、放電管中の水蒸気の分解でHの他に生じたOHとOによる発光であることがわかった（それぞれ309 nmと777 nm）。また、フォトクロミズム化合物の一種である、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピラン（以後、6-ニトロ BIPSと略記する）のトルエン溶液にブラックライトの光をあて、青く着色する様子も観察しているが、室温が比較的高いと着色しにくくなる。この件について、追加実験および文献調査をした結果、温度が数度違うだけで、退色速度が約1.4倍に増えるためであることが判明した。

1. はじめに

量子論は20世紀初頭にわき起こり急速に発展したが、そのきっかけを作ったのは種々の実験事実であった。水素原子が発する光の波長は不連続で、しかもそれら一連の波長は簡単な1つ

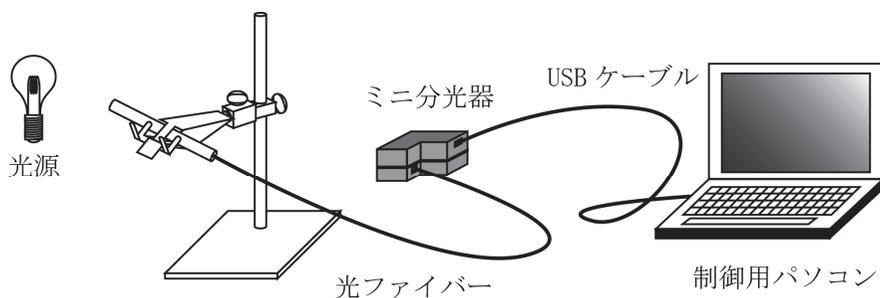


図1. ミニ分光器による発光スペクトルの測定 (浜松ホトニクス(株)製のミニ分光器, C10082MD型, 感度波長範囲200~800 nm, 波長分解能6 nm)。

の式でまとめて表わすことができる。1885年に数学者のバルマーがこの数式に気付いた。そして、ボーアが原子核のまわりの電子の運動を考え、その式を理論的に導出した。これがもとで原子構造が解明されていった。この量子化学の概念は、現在の科学とくに光に関する現象を理解する上で必要不可欠である。そこで原子スペクトルに関する実験を、文系学生でも比較的簡単に行えるように、我々は実験操作を改良することにした。水素原子の発光スペクトルに関する実験内容は、物理学の実験書をベースにした。¹⁾ それによると、回折格子をもちいた回折計で角度を測定し、波長を計算している。我々は浜松ホトニクス(株)製のミニ分光器を用い、パソコン上でスペクトルを表示し、ピークプロファイル解析によって波長を求める方法を採用した(図1)。また、光の作用を身近に感じられるように、蛍光鉱物やフォトクロミズムの観察も行うことにした。²⁾

水素原子からの発光の測定には、光源として独 Leybold 社製バルマーランプを用いることにした。このバルマーランプからは、 $H\alpha$ 、 $H\beta$ 、 $H\gamma$ 、そしてかろうじて $H\delta$ まで観測できるが、その他に2つのノイズピークが検出され、その理由は不明のままであった。また6-ニトロBIPSのトルエン溶液にブラックライトをあてて着色させる実験が、例年と比べあまりうまくいかなかったときがあった。そこで、追加実験を行い、また文献を調べてその原因を解明することにした。

2. 水素原子の発光スペクトル

2-1. 水素原子のエネルギー

アインシュタインの光量子説によると、光はエネルギー $E = h\nu$ をもつ粒子(光子)からなる。 h はプランクの定数であり、 ν は光の振動数である。光の波長を λ とすると次式が成り立つ。

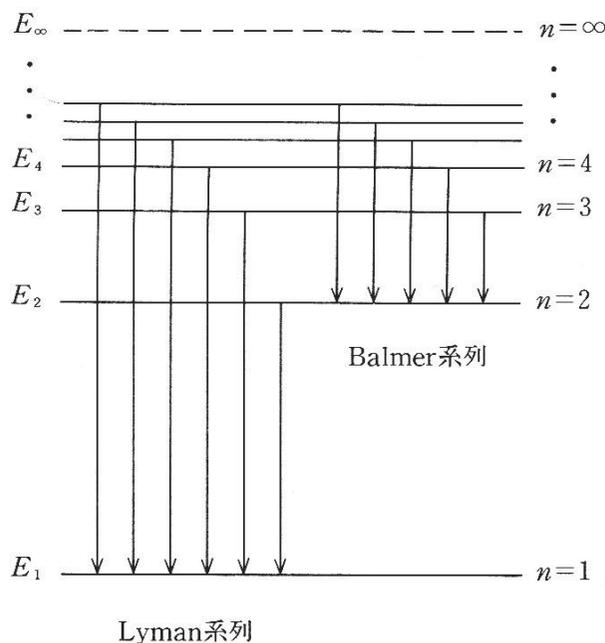


図2. 水素原子のエネルギー準位と可視部 (Balmer) および紫外部 (Lyman) における発光系列

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

ただし, c は光速である。水素原子中の電子について, n 番目のエネルギー E_n は, 次のように表わせる。

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (2)$$

水素原子がエネルギー E_m の状態から E_n へ変化したとき, 波長 λ の光が放出される。このとき, 次の関係式が成り立つ。 R はリュードベリ定数である。

$$\frac{hc}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (3)$$

$$R = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (4)$$

水素原子から発せられる可視部の光は, バルマー系列と呼ばれ $m=3, 4, 5, \dots$ から $n=2$ への状態変化により生じる (図2)。上記の (1) ~ (3) 式はエネルギーをジュール (J) 単位で扱った場合の表記であるが, エネルギーを波数 (m^{-1}) 単位にすると, 下記のように簡単化できる。³⁾

$$E = 1/\lambda \quad (1')$$

$$E_n = -R' \frac{1}{n^2} \quad (n \geq 1 \text{の整数}) \quad (2')$$

$$\frac{1}{\lambda} = R' \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n \geq 1 \text{の整数}) \quad (3')$$

$$R' = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (4')$$

2-2. バルマーランプおよびそのスペクトル

Leybold 社製のバルマーランプは、水蒸気を封入した放電管であり、水分は吸湿性の物質から補給される。これに高電圧をかけて放電させることにより、水分子がエネルギーの高い水素原子 H と OH ラジカルに分かれる。この励起状態の水素原子が失活する際に光が放出される。放電は、細かいキャピラリー中に制約されているため、水素原子の高い密度が保たれる。水が分解して生じた水素原子は、酸化剤（および触媒）の働きを受けて酸化され、水へ戻る。つまり、放電管中で水はリサイクルされている。⁴⁾

バルマーランプから出てくる光のスペクトルを、浜松ホトニクス(株)製のミニ分光器で測定した結果を図3に示す。400~700 nm の範囲に現れているバルマー系列の4本のピーク波長は、文献値とよく対応する(表1)。紫外部に現れるはずの Lyman 系列の最長波長 ($m=2 \rightarrow n=1$) は、(3) 式から計算すると122 nm であり、また赤外部の Paschen 系列の最短波長 ($m=\infty \rightarrow n=3$) は、820 nm である。また、バルマー系列の最短波長を計算すると365 nm となる。したがって、図3において310 nm と778 nm に検出されている小さい二つのピークは、

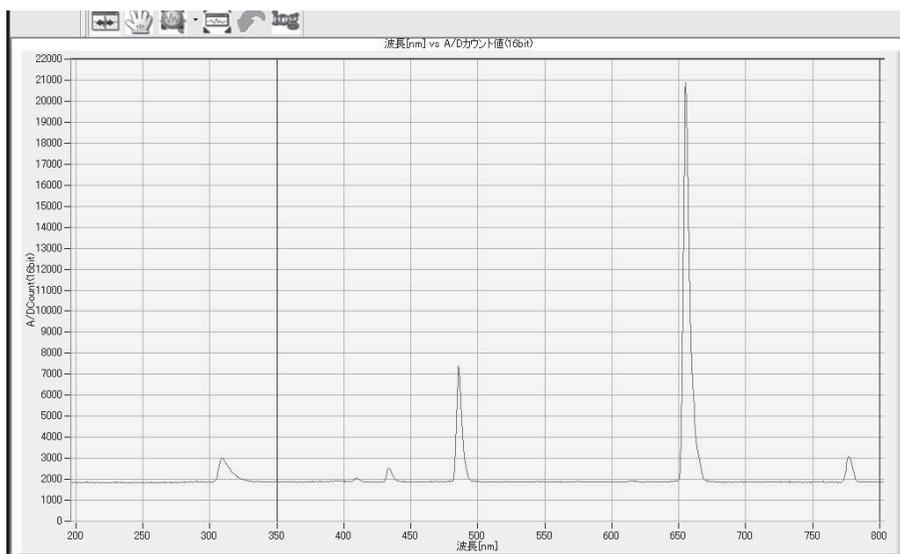


図3. バルマーランプのスペクトル

表 1. バルマーランプから発せられる光の波長

| 測定波長 (nm) | ピークの帰属 |
|-----------|---|
| 777.8 | O 原子, 5P (電子配置 $1s^2 2s^2 2p^3 3p$) \rightarrow 5S ($1s^2 2s^2 2p^3 3s$), 文献値 777 nm ⁵⁾ |
| 655.6 | H α ($m=3 \rightarrow n=2$), 輝線の色は赤, 656.28 nm ⁴⁾ |
| 486.0 | H β ($m=4 \rightarrow n=2$), 青, 486.13 nm ⁴⁾ |
| 434.2 | H γ ($m=5 \rightarrow n=2$), 紫, 434.05 nm ⁴⁾ |
| 409.8 | H δ ($m=6 \rightarrow n=2$), 紫, 410.17 nm ⁴⁾ |
| 309.9 | OH ラジカル, 電子状態 $A^2\Sigma^+$ ($v'=0$) \rightarrow $X^2\Pi$ ($v''=0$), 文献値 309 nm ⁵⁾ |

水素原子に由来していないことが明らかである。では、何からの発光であろうか。まず考えられることは、放電管中で水素原子と同時に発生する OH ラジカルの寄与である。そこで文献を調べたところ、310 nm に観測されたピークは OH ラジカルからの発光であり、778 nm に見られたピークは酸素原子からの発光であることがわかった。⁵⁾

3. フォトクロミズム

3-1. スピロピラン化合物の光反応

物質に光をあてると色が変わる現象をフォトクロミズムという。これは色素の分子構造が光によって反応し変化するからである。スピロピラン化合物のフォトクロミズムについては、レビューに詳しく紹介されている。^{6, 7)} これらの中で、よく研究されている代表的な化合物が 6-ニトロ BIPS であり、その場合の構造変化を図 4 に示した。⁷⁾ 光照射 ($h\nu_1$) によって中央の C-O 結合が切れる。ただし、光反応によって生じた分子構造は不安定であり、光の照射を止めると徐々に元の色にもどる (エネルギー $h\nu_2$ の光をあてることによっても元に戻せる)。この反応は、図 5 に示したポテンシャルエネルギー曲線を用いて考えるとわかりやすい。基底状態では、(溶媒や置換基が異なっても) 一般にスピロピラン (SP) 形の方が、開環したメロシアンニン (MC) 形よりもエネルギーが低い。この SP 形に UV 光 ($h\nu_1$) を照射すると、励起

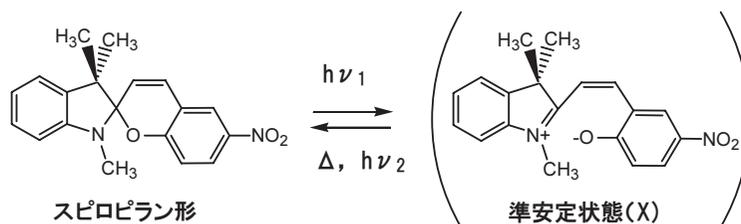


図 4. スピロピラン形の光開環反応により生じる超短寿命の準安定状態 (X)

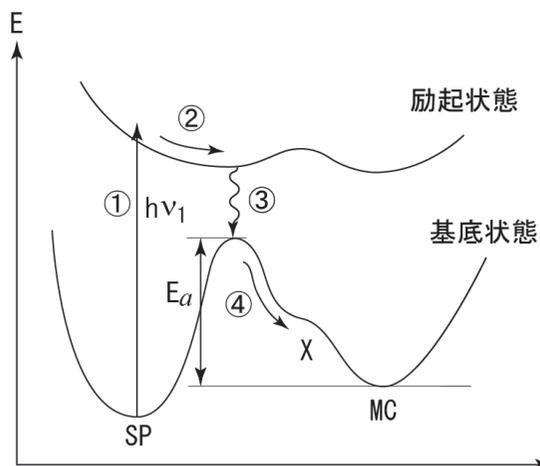


図5. スピロピラン (SP) 形とメロシアニン (MC) 形のポテンシャルエネルギー曲線 (文献⁷⁾ の図を元に作成した)。SPに紫外光 ($h\nu_1$) を照射すると (①) 励起状態へ移り、エネルギーが低くなるように分子構造が変化してから (②)、基底状態へ失活する (③)。そして開環した準安定状態Xを経由して、安定なメロシアニン (MC) 形へ至る (④)。MCからSPへの逆反応は熱的に起こるが、MCに可視光 ($h\nu_2$) を照射して励起状態にすることも、SPに戻ることができる。

状態へと移る (図5中の①)。そしてよりエネルギーの低い幾何構造になってから (②)、基底状態へと失活する (③)。そして、C-O結合が切れて開環した準安定状態Xを経由して (④)、より安定なメロシアニン (MC) 形となる。準安定状態Xは通常の実験では検出できないくらい超短寿命である (10^{-12} 秒程度)⁷⁾ したがって、通常の実験において光反応により開環した構造を表すのに、このシス型のXではなく、それが配座変化して安定化した後のトランス型として書く方が妥当であろう (図6)。ちなみに、SP形からMC形に至る反応過程は、モデル化合物の励起状態についての量子化学計算をもとに推定されている。⁸⁾

MC形には4種類の可能な配座異性体が存在する (図6)。いずれの異性体も平面的な構造をとり、 π 共役系が分子全体に広がっている。異性体を区別するために、環結合部の三つのC-C軸のまわりのねじれ角 α 、 β 、 γ がそれぞれcis(C)かtrans(T)かの組み合わせで表示する (α 、 β 、 γ については図6を参照)。中央の β がcisのときは、準安定状態Xのときと同様に、分子全体が平面ではなくねじれた形になるため、エネルギー的に不利となる。理論計算によると、光を吸収してSP形がMC形へ変換した直後の配座はCCCであるが、分子内の立体反発を緩和するようにねじれ角が変化してCTC、そしてさらに最安定なTTC形へ至ると推定されている。⁹⁾ 超高速レーザー分光法の実験で、トルエン溶液中での光解離直後にTTC形の他にTTT形なども検出されている。¹⁰⁾ 理論計算の結果などからも、TTCが一番エネルギーが低く、二番目はTTT形であることがわかっている。¹⁰⁾ つまり、光によって開環した直後は、分子が熱エネルギーをもっているため、最安定ではない配座も取り得るが、まわりの溶媒分子

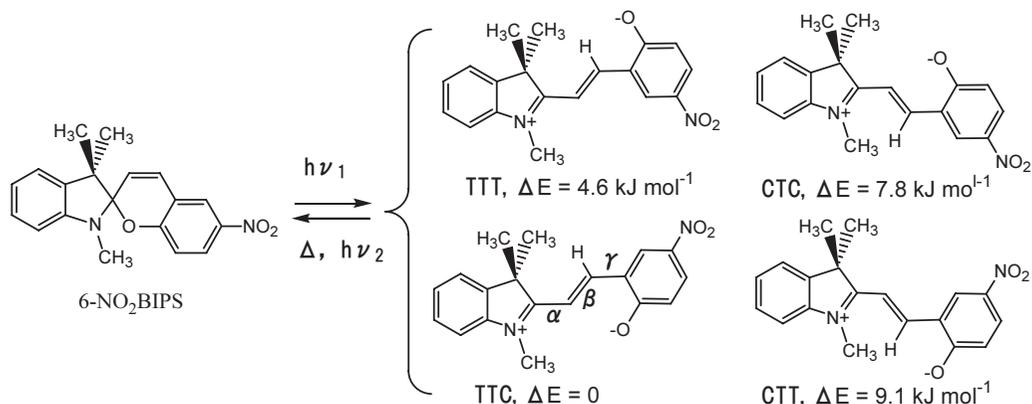


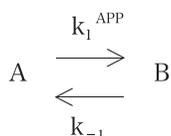
図6. 6-ニトロBIPSのフォトクロミズム。スピロピラン形（無色）が熱的に安定だが、紫外光によってC-O結合が切れ、メロシアニン形（有色）が生じる。メロシアニン形には配座異性体が4種類可能であるが、主にTTC型であることがわかっている。¹⁰⁾ この記号TTCは、二つの環を結ぶC-C結合軸のまわりのねじれ角 α 、 β 、 γ が、それぞれtrans, trans, cisに相当することを意味する。

に熱が拡散し、すぐに最安定なTTC異性体に落ち着くのである。⁷⁾ ねじれ角 α がTの異性体に比べ、Cの配座のエネルギーが高くなるのは、図6に示しているように環結合部の一つのC-HとN-CH₃（Nはsp²混成）とが接近するため、同一平面にはならず、10°程度ねじれるためである。¹¹⁾ 熱逆反応のとき、MC形から図4の準安定状態Xになるためには、中央の結合のねじれ角 β がcisにならないといけないが、これは、ツビッターイオン形だけでなく中性分子形（環連結部がC=C-C=Cでケト形C=Oを含む）が共鳴に寄与しているので、ねじれ角 β の回転が可能となっている。

MC形の分子構造式は、ツビッターイオンとしてもあるいは中性分子としても表せるが、実際にはどちらが主なのであろうか。ケンブリッジ結晶構造データベースで調べてみると、金属原子に配位しているものを除き、SP形のX線結晶構造解析が55件、MC形については8件登録されていた。それらいずれのMC形も、結晶中でツビッターイオンの特徴を有している（環連結部がC=C=C-C）。N-C₂H₄OH誘導体についての分子間水素結合の様子からも、フェノラトの酸素原子に負電荷が局在している様子がうかがえる。¹²⁾ MC形はSP形に比べて熱的に不安定のため、結晶化に際して最初はエタノール溶液に紫外線を照射させながら行われた。その後、置換基の導入によって、SP形よりもMC形の方が安定という特異なものも見出され、通常の方法で溶媒から結晶が育成されている。¹³⁾ 6-ニトロBIPSは、フェノラト酸素のパラ位に電子吸引性の置換基であるニトロ基が入っていることで、光発色反応の量子収率が上がり、またMC形の熱安定性が他の類似化合物よりも増している。⁷⁾ その理由の一つとして、MC形のフェノラトアニオン部分が安定化することがあげられる。6位だけでなく、さらに8位（酸素原子の隣）にもニトロを導入することで、SP形よりもMC形の方が熱的に安定となる。¹⁴⁾

3-2. 反応速度

今、分子 A に光をあてると B になるが、熱によりその逆反応も起こる場合の反応速度を考える。連続的に光をあて続けたときの生成物 B の濃度の時間変化を定量的に解析するには、量子収率やモル吸光係数をもとに厳密に式を立てる必要がある。^{15, 16)} しかし、計算がかなり複雑であるので、ここでは簡便に取り扱うために、近似として光反応は見かけ上の一次反応とみなすことにする。通常速度定数の記号 k_1 のままだと誤解を与えかねないので、見かけ上 (apparent) であることを明示して k_1^{APP} と表すことにする。逆反応はまぎれもなく一次反応なので、速度定数を k_{-1} と表す。



溶液の濃度を c とすると、A の初濃度は c 、B の初濃度は 0 である。時間 t の後に単位容積内の A が x だけ B に変化したとすると、 x の時間変化についての速度式は次のように書ける。³⁾

$$\frac{dx}{dt} = k_1^{APP} (c - x) - k_{-1} x = (k_1^{APP} + k_{-1}) \left\{ \frac{ck_1^{APP}}{k_1^{APP} + k_{-1}} - x \right\} \quad (4)$$

平衡に達したときの x の値を x_e とすると、 $dx/dt=0$ より、

$$x_e = \frac{ck_1^{APP}}{k_1^{APP} + k_{-1}} \quad (5)$$

(5) 式を (4) 式に代入して変形し、積分すると次式となる。

$$\int_0^x \frac{1}{x_e - x} dx = (k_1^{APP} + k_{-1}) \int_0^t dt \quad (6)$$

したがって、計算を進めると次のようになる。

$$-\ln \{(x_e - x)/x_e\} = (k_1^{APP} + k_{-1})t \quad (7-1)$$

$$(x_e - x)/x_e = \exp \{-(k_1^{APP} + k_{-1})t\} \quad (7-2)$$

$$x = x_e [1 - \exp \{-(k_1^{APP} + k_{-1})t\}] \quad (7-3)$$

光をあてて平衡に達した後で、光を切ると B から A の逆反応のみが起こる。

$$\text{速度式は } -\frac{d[B]}{dt} = k_{-1} [B] \quad (8)$$

$$\text{これより, } \ln (x_e/[B]) = k_{-1} t, \quad (9-1)$$

$$\ln [B] = -k_{-1} t + \ln x_e \quad (9-2)$$

$$\text{あるいは, } [B] = x_e \exp(-k_{-1} t) \quad (10)$$

(9-2) 式より、 $\ln[B]$ を時間に対してプロットすると直線となり、その傾きが $-k_{-1}$ となる。なお、A に可視部の吸収がなく、B には強い吸収がある場合、そのピークの吸光度 (実際には光照射前のベースラインからの吸光度の増加分) が $[B]$ に比例することを利用することができる。

フォトクロミズムに伴う吸光度の時間変化のグラフから、もう少し簡便に反応速度を見積も

る方法を考えよう。A の溶液に光をあてて、平衡に達したときの B の濃度の半分 ($x_e/2$) まで変化するのに要した時間を t_a とすると、(7-3) 式より、

$$x_e/2 = x_e [1 - \exp \{-(k_1^{APP} + k_{-1})t_a\}]$$

さらに、式を変形すると、 $k_1^{APP} + k_{-1} = (\ln 2)/t_a$ (11-1)

次に、光の照射を止めて逆反応させ、平衡時の B の濃度の半分まで変化するのに要した時間を t_b とすると、(10) 式より、

$$x_e/2 = x_e \exp (-k_{-1} t_b)$$

さらに、式を変形すると、 $k_{-1} = (\ln 2)/t_b$ (11-2)

(11-1) と (11-2) 式を辺々引くと、 $k_1^{APP} = (\ln 2) (1/t_a - 1/t_b)$ (11-3)

反応速度 $k_1^{APP} > 0$ であることから、 $t_b > t_a$ である。つまり光をあてて着色させるときの立ち上がりに比べ、光を止めて色が消える方が遅いことがわかる。

3-3. 溶媒による影響

溶媒の種類を変えると、光照射したときに生じる色（つまり MC 形の可視部における吸収極大波長 λ_{max} ）が異なり、また熱逆反応の速度 k_{-1} も違ってくる。表 2 に 6-ニトロ BIPS について、各種溶媒を用いたときの MC 形の λ_{max} および 25°C における k_{-1} のデータを示した。¹⁷⁾ 溶媒の極性が高くなるほど、 λ_{max} は短波長側にシフトし、熱逆反応速度が遅くなっている。溶媒の極性を示す数値データとして、誘電率というマクロな指標ではなく、分子間相互作用の大きさを示す E_T (30) というパラメータが、吸収される可視光のエネルギー ν ($=1/\lambda_{max}$) と正の相関があることがわかっている。¹⁷⁾ これは、MC 形の基底状態がツビッターイオン型であり、溶媒の極性が高いほど安定化を受けるが、MC 形の励起状態はピラジカル的な中性分子なので、溶媒の極性の違いによる安定化の違いはあまり生じないことで説明できる。つまり極性が大きい溶媒中では、MC 形の基底状態が安定化を受ける分だけ励起状態とのエネルギー差が増し、したがって吸収する光の波長が短くなるわけである。また、MC 形の基底状態が安定化を受けるため、逆反応の活性化エネルギーが高くなり、逆反応速度が遅くなる。各種溶媒中における熱逆反応速度の温度依存性のデータおよびそれから導出された活性化エネルギー E_a の値を表 3 に示す。¹⁸⁾ なお、溶媒の極性の違いが、MC 形の分子構造や吸収極大波長にどのよ

表 2. 6-ニトロ BIPS のメロシアン (MC) 形の吸収極大波長およびスピロピラン (SP) 形への熱逆反応速度の溶媒依存性¹⁷⁾

| 溶媒 | トルエン | Et ₂ O | ジオキサン | thf | アセトン | dmf | EtOH |
|----------------------------------|-------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| E_T (30) 値 | 33.9 | 34.6 | 36.0 | 37.4 | 42.2 | 43.8 | 51.9 |
| MC 形の λ_{max} (nm) | 600 | 594 | 590 | 584 | 568 | 562 | 540 |
| k_{-1} (s ⁻¹) 25°C | 0.122 | 0.103 | 0.0639 | 0.0268 | 0.0073 | 0.0029 | 0.0007 |

* 溶液の濃度は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ M。

表 3. 6-ニトロBIPSのMC形からSP形への熱逆反応速度の温度依存性¹⁸⁾

| 溶媒 | ベンゼン | ジオキサソ | クロロホルム | アセトン | dmf | |
|-----------------------------|------|-------|--------|-------|--------|--------|
| MC 形の λ_{\max} (nm) | 600 | 590 | 580 | 565 | 560 | |
| k_{-1} (s^{-1}) | 40°C | — | — | 0.137 | 0.0486 | 0.0101 |
| | 35°C | 0.166 | 0.153 | 0.079 | 0.0272 | 0.0055 |
| | 30°C | 0.123 | 0.097 | 0.040 | 0.0125 | 0.0032 |
| | 25°C | 0.066 | 0.057 | 0.022 | 0.0072 | 0.0016 |
| | 20°C | 0.043 | 0.033 | — | — | — |
| E_a ($kJ\ mol^{-1}$) | 70.6 | 77.4 | 95.9 | 101 | 96.2 | |

* 溶液の濃度は約 10^{-5} M。

うに影響するのか、動力学計算を用いた検討もなされている。¹⁹⁾

3-4. 固相中のフォトクロミズム

UV チェックビーズは、ポリエチレンなどのポリマー中にフォトクロミックな色素を入れたものであり、元々乳白色であるが紫外線があたるとオレンジや紫などに着色する。それを、紫外線があたらないところに置くと徐々に色が薄くなっていく。これは教材用として開発されたものであるが、商業的にはこの原理が1982年にプラスチック製フォトクロミックレンズとしてアメリカで実用化されている。²⁰⁾ つまり、建物の中では透明なレンズだが、紫外線が降り注いでいるところに出ると、サングラスに早変わりするわけである。これに用いられた色素は、スピロインドリノナフトオキサジン（略号 SINO）化合物である。その基本的な化学構造式を図7に示す。これは光耐久性が非常に良いことが知られている。また、置換基を導入することで、ある程度色も調整できる。²¹⁾ UV チェックビーズに使われている色素も、おそらくこの誘導体であろう。図6と比較すると SINO は BIPS と似た構造であることがわかる。大きい違いはピラン環の C=C 結合が C=N 結合に置き換わっているところである。SINO が紫外線を受けて開環したときに生じる配座異性体は4種類の可能性があるが、そのうち TTC 形が一番エネルギーが低い（図7）。⁶⁾ これは BIPS のときと同じである。ただし、環接合部の炭素が一つ窒素に代わったことを反映して、BIPS ではねじれ角 α が cis のものは trans のものに比べてエネルギーが高かったが、SINO では図7中に示す環接合部の C-H とナフチル基の水素との立体反発が生じる異性体（TTT, CTT）は他に比べてエネルギー的に不利になっている。SINO についてもケンブリッジ結晶構造データベースで検索してみたところ、閉環形の解析例が約30件あったが、開環形のみはみられなかった。

さて、ポリマー中で色素が紫外線を受けて開環反応が起きているわけだが、開環前後の分子の幾何構造が相当違うので、そのような変化を許容するだけの空間的な余裕があると推定される。興味深いことに、SINO の単結晶に紫外線をあてると、室温でも少し青くなり、低温の90

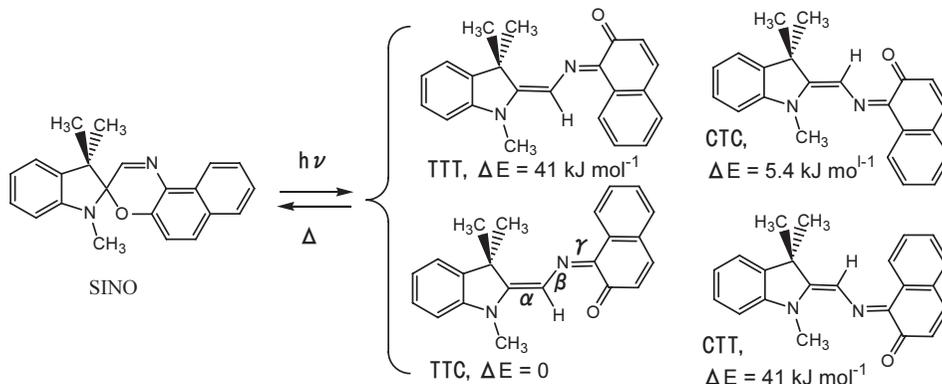


図7. Spiroindolinonaphthoxazine (SINO) のフォトクロミズム。スピロピラン形（無色）が熱的に安定だが、紫外光によってC-O結合が切れ、メロシアンイン形（有色）が生じる。メロシアンイン形には配座異性体が4種類可能であるが、最も安定なのはTTC型である。⁶⁾ この記号TTCは、二つの環を結ぶC-CおよびC-N結合軸のまわりのねじれ角 α 、 β 、 γ が、それぞれtrans, trans, cisに相当することを意味する。

Kでは濃く色がつき、退色しないことが最近報告された。²²⁾ なお、BIPSもSINOもフォトクロミズムの研究分野では、第一世代の化合物である。最近盛んに研究されているのはジアリルエテンであり、こちらの方は $A \rightarrow B$ そしてその逆反応 $A \leftarrow B$ を光だけで制御できる（AもBも熱的に安定である）。⁷⁾ この点で光スイッチの材料として非常に注目されている。²³⁾

4. 実験

4-1. 6-ニトロBIPSの光反応による呈色

6-ニトロBIPSのトルエン溶液にブラックライトをあてて着色させる実験が、例年と比べあまりうまくいかなかったときがあった。その原因として、(1) 小型ブラックライトの劣化による光強度の不足、(2) 色素化合物の経年劣化、(3) 温度による反応速度の違いが考えられた。そこで、溶液が入ったサンプルびんごと氷冷し、太陽光をあててみたところ、真っ青に色付いた。これにより、色素は劣化していないことがわかった。小型ブラックライトの光の強さについては、使用中の15本のうち3本が極端に暗くなっていた。乾電池（単3形4本）や蛍光管を交換しても暗いままなので、電気回路の性能が落ちたせいであり、修復不能であった。小型ブラックライトはハンディタイプで、取り扱いや収納の点で便利ではあるが、光の強度という点では不安がある。そこで、今後は大型ブラックライト（AC電源で10 W）に順次切り替えていくことにした。こちらの方が、明らかに光が強い。

温度の影響を調べるための準備として、まず6-ニトロBIPSの溶液の吸収スペクトルをBAS社製ミニ分光器で測定した。分光器の光源から紫外線が入射するが、それによる溶液の着色はほとんどみられなかった。フォトクロミズムの測定を行うために、分光器にセルを入れ

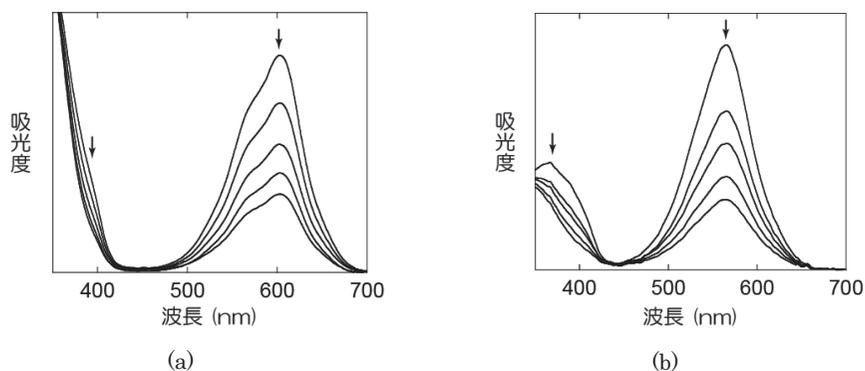


図8. ブラックライト照射後の吸収スペクトルの時間変化, (a) トルエン溶液で2秒毎, (b) アセトン溶液で20秒毎。温度はいずれも27.5°C。

たまま、上からブラックライトを照射して吸収スペクトルの変化を調べることにした。トルエン溶液における6-ニトロ BIPS の紫外部の吸収極大波長 λ_{\max} は336.0 nm であり、ブラックライトの光 ($\lambda_{\max} = 369$ nm) はその長波長側の山裾に位置しているため、よく吸収されることがわかる。この光反応によって生じる可視部の吸収は $\lambda_{\max} = 603.4$ nm であり、このため溶液は青色を呈するが、ブラックライトを消すと色が消えていく (図8 a)。

溶媒の影響を確かめるためにアセトン溶液についても測定した。6-ニトロ BIPS の紫外部の吸収は $\lambda_{\max} = 350.6$ nm で、可視部に現れる吸収帯は $\lambda_{\max} = 562.8$ nm となり、赤紫色を呈した。また、退色の速度は、トルエン溶液のときと比べて明らかに遅くなった (図8 b)。溶媒としてエタノールを用いると、可視部に現れる吸収帯はさらに短波長側に移動して $\lambda_{\max} = 536.9$ nm となった。また、ブラックライトを当てる前から溶液はうすいピンク色であり、ブラックライトをあてるとそのピンクが濃くなったが、光照射を止めても色の減衰はすぐには起こらなかった。そこで、お湯 (約60°C) につけてみたところ退色が確認できた。

4-2. 着色および退色速度の測定

学生実験ではサンプルびんに入った6-ニトロ BIPS のトルエン溶液 (3×10^{-4} M) にブラックライトを照射し続けて何秒で着色するか、また光の照射を止めてから何秒で色が消えるかを調べている。できるだけこの実験操作と対応させながら、温度の違いが反応速度にどの程度反映するのかを分光器を用いて調べることにした。温度は、実験室が空調なしで27.5°Cの日に、クーラーをつけて25, 22.5, そして20°Cの4段階とした。また、トルエン溶液の濃度は吸光度が適切な大きさになるように、原液を薄めて使用した。また、6-ニトロ BIPS 溶液を石英セルに入れる際に、液面は入射光が通る所より少し上の高さ (液量約2 ml) にした。これは、ブラックライトの光をセルの上からあてたときに、液面付近が特に色が濃くなり、セルの深いところまでは着色が進まないからである。また、溶液の濃度が 1×10^{-4} M 以上であると、吸光

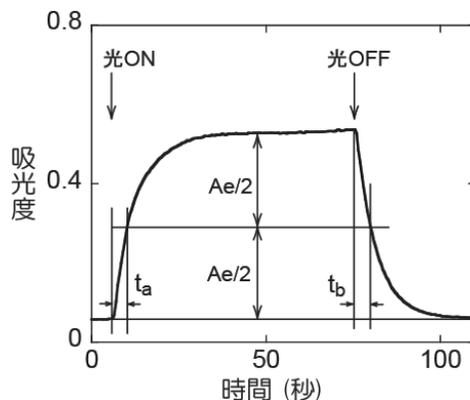


図9. MC形の可視部吸収極大波長における吸光度の時間変化 (トルエン溶液, 27.5°C)。ブラックライトの照射を続けて吸光度が平衡に達したときの、ベースラインからの高さを A_e とする。光照射を開始して、吸光度が $A_e/2$ の高さに達するまでの時間を t_a 、吸光度が平衡に達した後に光を消したときに吸光度が $A_e/2$ の高さになるまでの時間 (半減期) を t_b とする。 t_a 、 t_b 、 A_e の値を表4に示した。

度の時間変化に不規則なでこぼこが生じてしまう。これは、光との反応で溶液に色の濃淡の縞模様のようなムラが生じ、それが拡散され動くためである。MC形は分子集合体を形成することがわかっている。⁶⁾ おそらくそのため溶液中のMC形の濃度が不均一になってしまうものと思われる。トルエン溶液を薄めて 1.9×10^{-5} Mにしたところ、そのような動きを止めることができた。

何回か試行した後、反応速度解析用のデータを測定した。すなわち、試料室に入れたセルの上からブラックライトを照射して、可視部の吸収帯が成長していく様子を吸収極大波長 (603.4 nm) における吸光度の増加として測定し、吸光度がほぼ一定に達したら (ベースラインからの高さを A_e と表す)、次にブラックライトの電源を切り、今度はその吸光度の減衰の時間経過を記録した (図9)。光を照射してから吸光度の高さが $A_e/2$ になるまでの時間 t_a 、そして光を止めてから吸光度の高さが $A_e/2$ になるまでの時間 t_b をグラフから読み取り、反応速度 k_1^{APP} および k_1 を (11-2, 3) 式から求めた (表4)。6-ニトロBIPSのアセトン溶液についても、同様な測定を行った。溶液の濃度は 2.2×10^{-5} Mとし、可視部の吸収極大波長 (562.8 nm) における吸光度の時間変化のグラフから反応速度を求めた (表5)。

5. 考察

5-1. 放電による水の分解

バルマーランプ内では、水蒸気を放電によってH原子とOHラジカルに解裂させ、H原子からの発光を起させているわけなので、OHラジカルによる発光も混入してくるのは当然のこ

表4. 6-ニトロBIPS (トルエン溶液) のフォトクロミズムの反応速度

| 温度 (°C) | t _a | t _b (s) | k ₁ ^{APP} , | k ₋₁ (s ⁻¹) | A _e * |
|---------|----------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------|
| 27.5 | 2.9 | 3.8 | 0.054 | 0.184 | 0.47 |
| 25 | 4.8 | 5.7 | 0.022 | 0.122 | 0.44 |
| 22.5 | 5.2 | 6.9 | 0.032 | 0.102 | 0.60 |
| 20 | 8.0 | 9.2 | 0.0108 | 0.076 | 0.88 |

* 平衡に達したときの603.4 nmにおける吸光度のベースラインからの高さ。

表5. 6-ニトロBIPS (アセトン溶液) のフォトクロミズムの反応速度

| 温度 (°C) | t _a | t _b (s) | k ₁ ^{APP} , | k ₋₁ (s ⁻¹) | A _e * |
|---------|----------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------|
| 27.5 | 31.2 | 39.2 | 0.0046 | 0.0178 | 0.18 |
| 25 | 36.7 | 64.2 | 0.0082 | 0.0108 | 0.24 |
| 22.5 | 37.1 | 65.3 | 0.0080 | 0.0106 | 0.30 |
| 20 | 73.9 | 95.2 | 0.0020 | 0.0072 | 0.33 |

* 平衡に達したときの562.8 nmにおける吸光度のベースラインからの高さ。

とといえる。しかし、酸素原子の発光が混ざるのはどうしてであろうか。まずいえることは、それが空気中の酸素分子に由来するものではないということである。もし、放電管中に空気が存在していれば、窒素分子の2nd positive bandによる一連の鋭い発光が340~380 nmにみられるはずである。⁵⁾ 水中での放電による発光スペクトルの測定例をみても、空気を流したときはOHラジカルの発光と共にN₂による強い発光が観測されているが、空気を流さないときには(OHラジカルのピークのそばに出ていた)N₂の発光ピークが完全に消えているにもかかわらず、酸素原子による発光が非常に弱いながらも777 nmにみられる。²⁴⁾ ちなみに、水分を飽和させたN₂中の高電圧コロナ放電における発光スペクトルにおいて、O(3p⁵P → 3s⁵S, 777.4 nm)と共にN(3p⁴P → 3s⁴S, 744.2 nm, 746.8 nm)の発光ピークも同程度の強さで検出されている。²⁵⁾ 以上のことから、バルマーランプの放電管中には空気(N₂とO₂)は入っておらず、そのスペクトルにみられた酸素原子からの発光は、水に由来するOと推定される。

放電管中で電子がH₂Oと衝突したときに、HとOHに解裂する反応だけでなく、その他に多様な反応が起こりうる。その個々の反応について速度定数が見積もられている。²⁶⁾ バルマーランプ中ではH₂Oのみが存在し、N₂やO₂は存在しないと仮定し、反応速度がある程度大きいもののみを取り出すと、水の分解過程は図10のようになる。ただし、H₂Oと電子との衝突で生じるH₂O⁺が、再び電子と衝突する反応経路(この生成物はH, OH, H₂, Oなどで、H₂Oと電子との衝突で生じるものと同じ)を省略した。これにより、水が分解して酸素原子

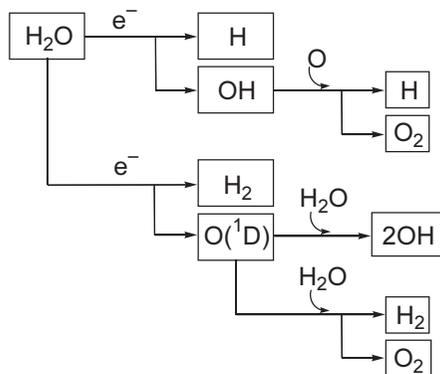


図10. 放電により水蒸気が分解して生じる化学種 (この図は、文献²⁵⁾をもとに作成した)。O (¹D) は一重項酸素原子を意味する。単にOと書いているのは、基底三重項状態 (³P) の酸素原子である。

も生じていることがわかる。酸素原子の基底状態は三重項状態 (³P) であるが、2p 原子軌道を占有している4個の電子の配置による違いで、励起一重項状態 (¹D) そしてさらにエネルギーの高い一重項状態 (¹S) も取りうる。基底状態のO (³P) は水とは反応しないが、一重項状態のO (¹D) は活性であり、水を分解することが知られている。バルマーランプのスペクトルで観測される777.8 nmのノイズピーク (表1) は、酸素原子中で1個の電子が3pから3s軌道へ失活するのに伴う発光である。つまり、O (¹D) やO (¹S) よりもさらにエネルギーの高い励起状態が、水の解裂で生じていることがわかる。

5-2. フォトクロミズムの温度および溶媒依存性

6-ニトロ BIPS のトルエン溶液について、20°Cから2.5°ずつ上昇すると退色速度 (k_1) が平均して約1.4倍になっている (表4)。つまりわずか数度の温度の違いでも、温度が高くなると退色が速くなる。このため光を照射しても着色すると同時にその逆反応も盛んにおこるため、着色があまり濃くならずまた消えやすくなってしまふ。光による見かけの反応速度 (k_1^{APP}) については、トルエン溶液中での測定では (表4)、温度が低いほど遅いという傾向がみられる。重要な点は光照射を続けて平衡に達したときの吸光度の高さ A_e である。温度が低いほど、熱逆反応速度が遅くなるのを反映して、 A_e が大きくなっている。表5にアセトン溶液の結果を示したが、トルエン溶液に比べて反応速度が (k_1^{APP} と k_1 共に) 一桁小さくなっている。これは、MC形からSP形への変化の反応障壁が、トルエン溶液中に比べて高いことを示している。前述したように、トルエンに比べてアセトンは極性が高いため、MC形 (ツビッターイオンの構造) がより安定になるためである。

本実験で測定した6-ニトロ BIPS の退色速度 k_1 を文献値 (表2, 3) と比較すると、トルエン溶液について25°Cの値 0.122 s^{-1} は、たまたまではあるが非常によく一致している。アセトン溶液について25°Cの値 0.0108 s^{-1} は文献値 0.0072 s^{-1} よりやや大きい、ラフな測定方法の割

りにはよく対応しているといえる。フォトクロミズムを起させるという点では、MC形の寿命が長いアセトン溶液の方が有利であるが、紫外光による色の脱着を観察するという点では、退色が速いトルエン溶液の方が学生実験に向いている。

6. 実験準備および指導上の注意

6-1. 原子スペクトル

バルマーランプの放電管の寿命は、取り扱い説明書によると約300時間（参考値）となっている。しかし、中には比較的短寿命のものもみられるので管理記録をつけておく必要がある。バルマーランプの放電管は消耗品であるが比較的高価である。また、ドイツの製造元でもあまり作られていないため、注文してから納品までにかかなり時間がかかる。

バルマーランプは高電圧（1500 V）がかかっているため、端子に触れてはならない。また、ランプも高温になるので、触らないように注意する。光ファイバーを使つてのミニ分光器によるバルマーランプからの発光スペクトルの測定は、実験室の蛍光灯がついていても支障はない。しかし、直視分光器で観察するには、部屋の蛍光灯をすべて消さないと、水素原子からの発光 $H\alpha$ （赤）、 $H\beta$ （青）、 $H\gamma$ （紫）だけでなく、緑などの蛍光灯のスペクトルが混入して、わかりにくくなってしまう。

6-2. フォトクロミズム

実験用の溶液の調製は6-ニトロ BIPS 0.01 gをトルエン100 mlに溶かし、サンプルびんに小分けして入れる。トルエン溶液は、サンプルびんに入っているもの以外は教卓に置かないようにする（学生がまちがってこぼすと、後処理が厄介となる）。学生実験では室温にて、サンプルびんに入っている6-ニトロ BIPSのトルエン溶液にブラックライトをあて、着色に要する時間ならびに光を消してから色が消えるのにかかる時間を報告させている。今回、室温が数度違うだけで、反応速度が相当違ってくることがわかったため、今後は温度も記録させることにする。なお、フォトクロミズムの反応式について、実験テキストには図4の方をこれまで載せていた。しかし、実態を反映させて図6の方に準拠させることにした。

謝辞

原子スペクトルに関する実験テーマの設定は、文部科学省「特色ある大学教育支援プログラム（平成17年度採択）文系学生への実験を重視した自然科学教育」からの助成金を用いて行われた。2006年に予備実験をしていただいた当時助手の大橋淳史氏に感謝する。また、ここで報告した実験についての改良は、慶應義塾大学調整費および文部科学省「大学教育推進プログラム（平成22年度採択）科学的思考力を育む文系学生の実験の開発」からの助成金を用いて行われた。

参考文献

- (1) 「慶應義塾大学理工学部1年 自然科学実験 物理学編」(慶應義塾大学理工学部基礎教室, 2006年). 原子スペクトル, pp.57-65.
- (2) 「実験で学ぶ化学の世界4」(日本化学会編, 丸善, 1996年). pp.137-140.
- (3) 「物理化学演習」(伊藤正時, 大場茂, 茅幸二, 仙名保, 中嶋敦, 藪下聡著, 裳華房, 1999年).
- (4) Leybold Didactic GmbH. “Balmer Lamp,” Instruction Sheet 45113.
- (5) 金澤誠司, 平尾迪彦, 赤峰修一, 市來龍大, 大久保利一 (2010), 「水面上放電で生成された OH ラジカルの LIF 法による検出」静電気学会誌, **34**, 14-18.
- (6) Minkin, V.I. (2004). “Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds,” *Chem. Rev.* **104**, 2751-2776.
- (7) Tamai, N. & Miyasaka, H. (2000). “Ultrafast dynamics of photochromic systems,” *Chem. Rev.* **100**, 1875-1890.
- (8) Sanchez-Lozano, M., Estévez, C.M., Hermida-Ramón, J. & Serrano-Andres, L. (2011). “Ultrafast ring-opening/closing and deactivation channels for a model spiropyran-merocyanine system,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 9128-9138.
- (9) Cottone, G., Noto, R. & La Manna, G. (2004). “Theoretical study of spiropyran-merocyanine thermal isomerization,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 218-222.
- (10) Wohl, C.J. & Kuciauskas, D. (2005). “Excited-state dynamics of spiropyran-derived merocyanine isomers,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 22186-22191.
- (11) Futami, Y., Chin, M.L.S., Kudoh, S., Takayanagi, M. & Nakata, M. (2003). “Conformations of nitro-substituted spiropyran and merocyanine studied by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation,” *Chem. Phys. Lett.* **370**, 460-468.
- (12) Aakeröy, C.B., Hurley, E.P., Desper, J., Natali, M., Douglawi, A. & Giordani, S. (2010). “The balance between closed and open forms of spiropyran in the solid state,” *CrystEngComm* **12**, 1027-1033.
- (13) Hobley, J., Malatesta, V., Millini, R., Montanari, L. & Parker, Jr W.O.N. (1999). “Proton exchange and isomerisation reactions of photochromic and reverse photochromic spiro-pyrans and their merocyanine forms,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3259-3267.
- (14) Zhou, J.-W., Li, Y.-T., Tang, Y.-W., Zhao, F.-Q., Song, X.-Q. & Li, E.-C. (1995). “Detailed investigation on a negative photochromic spiropyran,” *J. Photochem. Photobiol. A* **90**, 117-123.
- (15) Atabekyan, L.S., Zakharova, G.V. & Chibisov, A.K. (2001). “Photochromic transformations of spiro compounds: 1. A new approach to determining the

- photocoloration quantum yield,” *Khim. Vys. Energ.*, **35**, 383–388 [*High Energy Chem. (Engl. Transl.)* **35**, 349–354].
- (16) Atabekyan, L.S., Zakharova, G.V., Ogienko, V.N. & Chibisov, A.K. (2002). “Photochromic transformations of spiro compounds: 2. The kinetics of photocoloration under continuous irradiation,” *Khim. Vys. Energ.*, **36**, 359–362 [*High Energy Chem. (Engl. Transl.)* **36**, 322–325].
- (17) Wojtyk, J.T.C., Wasey, A., Kazmaier, P.M., Hoz, S. & Buncel, E. (2000). “Thermal reversion mechanism of N-functionalized merocyanines to spiropyrans: A solvatochromic, solvatokinetic, and semiempirical study,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 9046–9055.
- (18) Sueishi, Y., Ohcho, M. & Nishimura, N. (1985). “Kinetic studies of solvent and pressure effects on thermochromic behavior of 6-nitrospiropyran,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2608–2613.
- (19) Murugan, N.A., Chakrabarti, S. & Ågren, H. (2011). “Solvent Dependence of structure, charge distribution, and absorption spectrum in the photochromic merocyanine-spiropyran pair,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 4025–4032.
- (20) Crano, J.C., Flood, T., Knowles, D., Kumar, A. & Van Gemert, B. (1996). “Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses,” *Pure & Appl. Chem.* **68**, 1395–1398.
- (21) Rickwood, M., Marsden, S.D., Ormsby, M.E., Staunton, A.L., Wood, D.W., Hepworth, J.D. & Gabbutt, C.D. (1994). “Red colouring photochromic 6'-substituted spiroindolinonaphth [2, 1-b][1, 4]oxazines,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246**, 17–24.
- (22) Harada, J., Kawazoe, Y. & Ogawa, K. (2010). “Photochromism of spiropyrans and spirooxazines in the solid state: low temperature enhances photocoloration,” *Chem. Commun.* **46**, 2593–2595.
- (23) Irie, M. (2008). “Photochromism and Molecular Mechanical Devices,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 917–926.
- (24) Foster, J. E., Weatherford, B., Gillman, E. & Yee, B. (2010). “Underwater operation of a DBD plasma jet,” *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 025001 (9pp).
- (25) Liu, F., Wang, W.-C., Wang, S., Ren, C.-S. & Wang, Y.-N. (2005). “The study of active atoms in high-voltage pulsed coronal discharge by optical diagnostics,” *Plasma Science & Technology* **7**, 2851–2855.
- (26) Eichwald, O., Yousfi, M., Hennad, A. & Benabdessadok, M.D. (1997). “Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases,” *J. Appl. Phys.* **82**, 4781–4794.