

第 61 回放射線化学討論会  
置換基導入によるジアリールエテンの熱開環反応の制御

大阪市立大学大学院工学研究科 佐藤 雄太, 北川 大地,  
小島 誠也\*

1 はじめに

ジアリールエテンは熱安定性と繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック化合物であり、分子構造を変えることでさまざまな特性を付与することができる<sup>1,2)</sup>。反応炭素部位に結合した置換基 (Fig. 1 の R<sup>1</sup>) をメチル基から、かさ高い置換基に替えると、着色した光異性体 (Fig. 1 で右側に示す構造) の熱戻り反応が誘起される。たとえば、Fig. 1 の R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H のジアリールエテンでは、右の構造が室温で 1000 年以上安定であり、100 °C においても半減期が 23 日である<sup>3,4)</sup>。一方、R<sup>1</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H のジアリールエテンにおいては 100 °C での半減期が 20 分である<sup>4,5)</sup>。

また、R<sup>1</sup> に極性置換基を導入すると光戻り反応 (右の構造から左の構造への光開環反応) に大きな影響をおよぼす。OCH<sub>3</sub> 基を導入すると光開環反応量子収率はメチル基に比べて 1/1000 となり<sup>6)</sup>、CN 基を導入するとメチル基に比べて 30 倍大きくなる<sup>7)</sup>。極めて小さな光開環反応量子収率を有するジアリールエテンは、紫外光照射により着色し、その着色状態が光に安定であり、ほとんど消えないということの意味する。そこで、光に安定であるが加熱により元に戻る分子の設計が行われている。R<sup>1</sup> にさまざまなアルコキシ基が導入され、光反応性および熱反応性が検討された<sup>8)</sup>。これらの着色体 (右の構造) はいずれも光安定性を保持し、置換基のかさ高さに応じて右の構造から左の構造への熱開環反応が起こる。

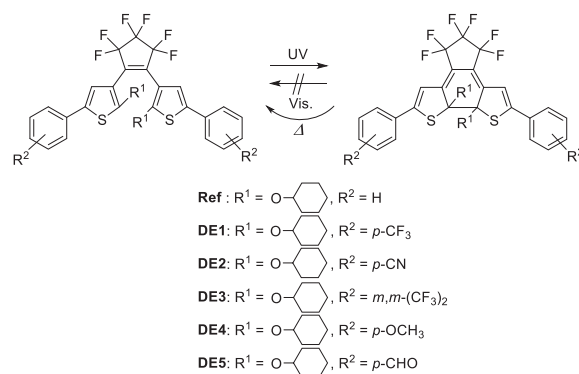


Figure 1. Diarylethenes used in this work.

その中でも、反応炭素部位にシクロヘキシルオキシ基を有するものは光開環反応量子収率が極めて低く、熱開環反応を示すことから、光書き込み/加熱消去型表示材料としての応用が期待できる<sup>8,9)</sup>。しかし、熱開環反応を起こすためには、非常に高い温度 (約 160 °C) にしなければならないという問題がある。さらにかさ高い *t*-ブトキシ基を R<sup>1</sup> に導入すると、着色状態の光安定性を保持できない<sup>10)</sup>。

そこで、本研究では、光安定性を保持しつつ、熱開環反応性を向上させることを目指して、R<sup>2</sup> に異なる置換基を導入した DE1–DE5 (Fig. 1) を合成し、それらの光反応性および熱反応性について、置換基導入前の Ref との比較検討を行った。

2 実験および結果と考察

DE1–DE5 は Ref と同様の方法で合成した<sup>8)</sup>。合成したジアリールエテンの置換基導入にともなう光反応性の違いを検討するために、光学特性および光反応性を測定した。その結果を Table 1 に示す。λ<sub>max</sub> および ε

Control of thermal cycloreversion reactivity of diarylethenes by introduction of substituents  
Yuta SATO, Daichi KITAGAWA and Seiya KOBATAKE\* (Osaka City University),  
〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138  
TEL:06-6605-2797, E-mail: kobatake@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

は吸収極大波長およびその吸収極大波長におけるモル吸光係数である。DE2 および DE5 以外はヘキサン中で測定を行ったが、DE2 および DE5 はヘキサンへの溶解性が低いため、ジクロロメタン中で測定した。光閉環反応量子収率および光開環反応量子収率は既知の化合物の量子収率との相対的な値として求めた。光閉環反応量子収率  $\Phi_{o \rightarrow c}$  はそれぞれ、DE1 が 0.38, DE2 が 0.45, DE3 が 0.35, DE4 が 0.33, DE5 が 0.46 であり、Ref の 0.43 とほとんど変わらず、いずれも 0.3 以上の高い光着色反応性を有していた。また、光開環反応量子収率  $\Phi_{c \rightarrow o}$  はそれぞれ、DE1 が  $4.6 \times 10^{-4}$ , DE2 が  $1.5 \times 10^{-4}$ , DE3 が  $5.9 \times 10^{-4}$ , DE4 が  $1.5 \times 10^{-4}$ , DE5 が  $8.6 \times 10^{-5}$  であり、Ref の  $6.4 \times 10^{-4}$  とほとんど変わらず、いずれも  $10^{-4}$  のオーダーであり、高い光安定性を有していた。このことから、置換基を導入しても高い光着色反応性と着色状態の光安定性を保持していることが明らかとなった。

次に、脱気した封管セルを作製し、トルエン中で閉

環体の熱退色反応特性について検討した。封管セルに紫外光を照射して着色状態にし、一定温度で加熱して退色させ、閉環体の吸光度の減衰を測定した。反応は一次反応で進行し、一次プロットの傾きから反応速度定数 ( $k$ ) を決定した。Table 2 には、110 °C における  $k$  の値および  $k$  の温度依存性から決定した活性化エネルギー ( $E_a$ ) と頻度因子 ( $A$ ) を示す。

また、これらの値から計算で求めた 110 °C と 25 °C での半減期 ( $t_{1/2}$ ) を示す。110 °C における半減期は、置換基導入前の Ref では 1.0 時間であり、電子求引性置換基を導入した DE1–DE3 および DE5 ではそれぞれ 0.31 時間、0.16 時間、0.12 時間、0.16 時間であり、Ref での値と比べて大きく減少した。このことから、熱開環反応性が向上していることがわかった。一方、電子供与性置換基である OCH<sub>3</sub> 基を導入した DE4 では 6.0 時間であり、Ref と比べて増加していた。すなわち、電子供与性置換基の導入により熱開環反応性が低下していることがわかった。また、室温 (25 °C) に

Table 1. Optical properties of diarylethenes in *n*-hexane.

Diarylethene	R <sup>2</sup>	Open-ring isomer		Closed-ring isomer		Quantum yields	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{o \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow o}$
Ref <sup>*1</sup>	H	313	34000	635	13000	0.43	$6.4 \times 10^{-4}$
DE1	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	326	42700	640	13500	0.38	$4.6 \times 10^{-4}$
DE2 <sup>*2</sup>	<i>p</i> -CN	347	59700	664	14200	0.45	$1.5 \times 10^{-4}$
DE3	<i>m, m</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	327	39300	638	12700	0.35	$5.9 \times 10^{-4}$
DE4	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	310	41500	645	17900	0.33	$1.5 \times 10^{-4}$
DE5 <sup>*2</sup>	<i>p</i> -CHO	369	56000	673	17500	0.46	$8.6 \times 10^{-5}$

\*1 Cited from Ref. 8.

\*2 In dichloromethane.

Table 2. Kinetic parameters of diarylethenes in toluene.

Diarylethene	R <sup>2</sup>	$k$ (s <sup>-1</sup> ) at 110 °C	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (h) at 110 °C	$t_{1/2}$ (month) at 25 °C
Ref <sup>*1</sup>	H	$1.9 \times 10^{-4}$	120	$4.4 \times 10^{12}$	1.0	67
DE1	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	$6.1 \times 10^{-4}$	114	$2.2 \times 10^{12}$	0.31	12
DE2	<i>p</i> -CN	$1.2 \times 10^{-3}$	109	$8.8 \times 10^{11}$	0.16	4.0
DE3	<i>m, m</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-3}$	113	$4.2 \times 10^{12}$	0.12	4.2
DE4	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-5}$	131	$2.4 \times 10^{13}$	6.0	1050
DE5	<i>p</i> -CHO	$1.1 \times 10^{-3}$	113	$3.0 \times 10^{12}$	0.16	5.9

\*1 Cited from Ref. 8.

Table 3. Hammett's substituent constant.

	$\sigma_{\text{para}}$
H	0.00
CF <sub>3</sub>	0.54
CN	0.66
CHO	0.42
OCH <sub>3</sub>	-0.27

おける半減期はどのジアリールエテンにおいても4か月以上であり、表示材料として用いるのに十分な安定性を有していることもわかった。電子求引性置換基を導入することで、光安定性は維持しつつ、熱開環反応性を向上させることに成功した。

さらに、得られた速度論的パラメーターと導入した置換基間の関係性を調べた。置換安息香酸の酸解離平衡定数における置換基の効果を数値で表したHammettの置換基定数を用いてHammett plotを作成した。なお、用いたHammettの置換基定数をTable 3に示す<sup>11)</sup>。Figure 2の縦軸には、それぞれRef, DE1, DE2, DE4, DE5の熱開環反応の110°Cにおける速度定数の自然対数 $\ln(k)$ 、活性化エネルギー $E_a$ 、および頻度因子の自然対数 $\ln(A)$ をとり、横軸に置換基定数 $\sigma_{\text{para}}$ をとりプロットした。Figure 2(a), (b), (c)のいずれも線形関係があることが確認でき、熱開環反応と置換基の間には相関関係が認められた。置換基定数は置換基に固有の値であるため、目的の特性を有する化合物を合成する際の設計指針としても用いることができる。

ここで、アレニウス式より

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$$

である。したがって、 $\ln(k)$ の値は、 $E_a$ と $\ln(A)$ の値に依存している。 $E_a$ 、 $\ln(A)$ ともに負の相関を示しているが、一方、 $\ln(k)$ は正の相関を示している。このことから、 $\ln(A)$ よりも $E_a$ の方が置換基定数の影響を大きくおぼしていると考えられる。

### 3 結論

置換基を導入しても、優れた光着色性と着色状態の光安定性を維持していることがわかった。導入した置換基が電子求引性を示す場合、熱開環反応性が向上し、電子供与性を示す場合、熱開環反応性が低下す

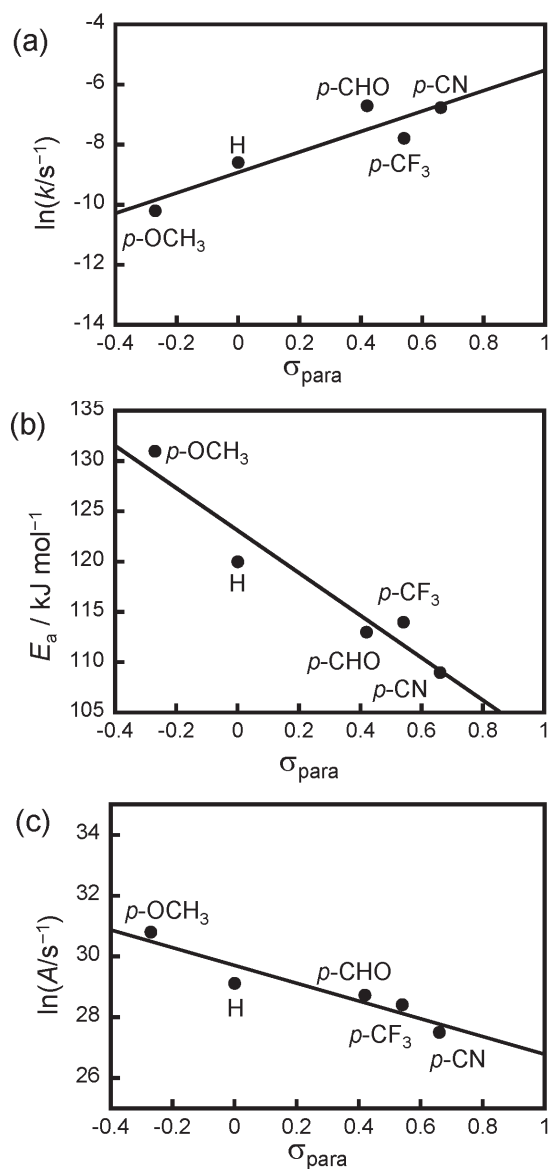


Figure 2. Hammett plots of (a) the rate constant at 110 °C, (b) the activation energy, and (c) the frequency factor for the thermal cycloreversion reaction.

ることがわかった。さらに、置換基に固有の値であるHammettの置換基定数を用いることで、導入した置換基と得られた熱開環反応性の間の関係性を明らかにすることができた。

### 〈参考文献〉

- 1) M. Irie, Chem. Rev., 100 (2000) 1685.

- 2) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 12174.
- 3) M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 4871.
- 4) D. Kitagawa, K. Sasaki, S. Kobatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84 (2011) 141.
- 5) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Lett.*, 29 (2000) 1340.
- 6) K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.*, 30 (2001) 618.
- 7) K. Morimitsu, S. Kobatake, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 858.
- 8) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 4574.
- 9) S. Kobatake, I. Yamashita, *Tetrahedron*, 64 (2008) 7611.
- 10) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.*, 31 (2002) 572.
- 11) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 165.