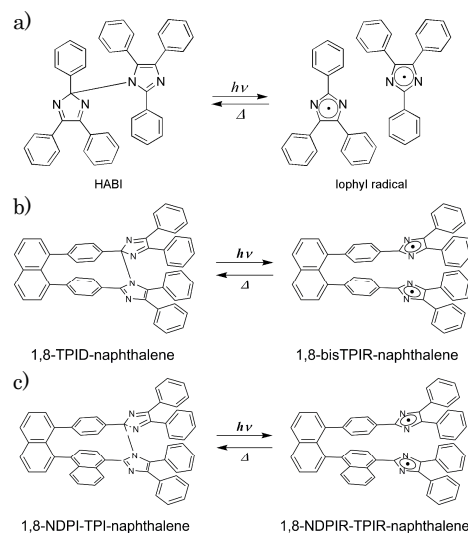


キラルフォトクロミック化合物から生成するキラルラジカル対

(青学大理工¹, 産総研ナノテク², 奈良先端大物質³)○藤田華奈¹, 波多野さや佳¹, 和田百代², 玉置信之², 内藤昌信³, 河合壮³, 阿部二郎¹

【序】ヘキサアールビスイミダゾール(HABI)は紫外光照射に伴い2分子のローフィラジカル(トリフェニルイミダゾリラジカル)を生成するラジカル解離型のフォトクロミズムを示す。¹⁾溶液中では生成するローフィラジカルがフリーラジカルとして散逸するため、HABIおよびその誘導体の熱消色反応には数分から数時間の時間を要する。我々は以前、熱消色反応の高速化および繰り返し耐久性の向上を意図し、2分子のローフィラジカルを1,8-ナフタレン骨格で分子内に結合させ、媒体中でのローフィラジカルの散逸を抑制した1,8-TPID-naphthaleneを報告している。²⁾今回は、1,8-ナフタレン骨格に異なるローフィラジカル誘導体を結合させた1,8-NDPI-TPI-naphthaleneのフォトクロミズムについて報告する。³⁾⁴⁾1,8-NDPI-TPI-naphthaleneは可視領域に異なる吸収帯を持つ2種のローフィラジカル誘導体を結合させることで、その吸収スペクトルの重ね合わせにより紫外光照射時に可視光全体を吸収するよう設計されている。また1,8-NDPI-TPI-naphthaleneは分子内にビナフチル構造を有しており、軸不斉をもつ。この軸不斉によるキラリティーはC-N結合が切れ、ラジカル状態となっても、立体障害により絶対配置を維持することがわかった。そのため、キラルラジカル対としての物性が期待される。今回は、1,8-NDPI-TPI-naphthaleneの基本的なフォトクロミズムに加え、このキラルラジカル対としての物性を報告する。

【結果と考察】1,8-NDPI-TPI-naphthaleneのベンゼン溶液に365 nmの光を照射すると、照射部のみ溶液の色が無色から緑色に変化し、光照射を停止することで速やかに無色に戻るフォトクロミズムを示す。Fig.1にトルエン溶液における1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneの吸収スペクトル、および脱気条件下253 Kにおけるラジカル再結合反応に伴う吸収スペクトル減衰を測定した結果を示す。1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneは可視光から近赤外光に至る幅広い領域に吸収帯を持ち、そのスペクトルは形状変化することなく時間減衰することがわかった。298 K、脱気条件下における吸収極大波長(460 nm)の吸光度の時間減衰測定の結果、first-orderプロットが直線になることからラジカル再結合過程は1次反応であり、半減期は298 Kにおいて179 msecと1,8-TPID-naphthaleneの約4倍の反応速度を示すことがわかった(Fig.2)。また、各温度における反応速度定数のEyring plotにより、活性化エンタルピー ΔH^\ddagger 、活性化エントロピー ΔS^\ddagger はそれぞれ50.6 kJ/mol、-63.9 J/mol \cdot Kと求まった。



Scheme 1

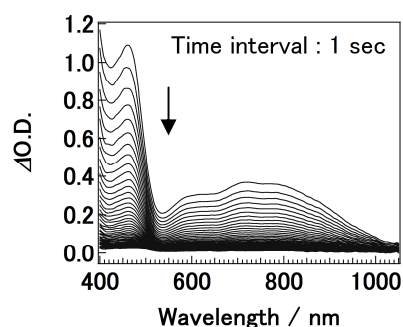


Fig.1 Time-resolved absorption spectra of 1,8-NDPIR-TPIR-naphthalene in toluene at 253K.

1,8-NDPI-TPI-naphthalene の X 線結晶構造解析の結果を Fig.3 に示す。結晶は R 体と S 体が 1:1 で対を形成したラセミ結晶であり、これにより R 体と S 体の存在を確認した。これをキラルカラムを用いて光学分割し(先に溶出したものをエナンチオマー a、後に溶出したものをエナンチオマー b とする)、紫外光照射によるラセミ化の検討を行った。ラセミ化の有無はキラルカラムを用いた HPLC により行い、 3.2 mW/cm^2 、 366 nm の光をエナンチオマー a のヘキサン・酢酸エチル混合溶液(4:1)に 10 秒間 10 回照射し、その前後の HPLC chart の変化を観測した(Fig.4)。その結果、紫外光照射後に溶媒との水素引き抜き反応による試料の分解が見られるものの、エナンチオマー b の位置にピークが出現しないことから、1,8-NDPI-TPI-naphthalene は紫外光照射により C-N 結合が解離しても、ラセミ化しないことが示された。試料の分解については、溶媒に HPLC の展開溶媒を用いたことが原因であり、ベンゼン、トルエン溶液に紫外光を照射してもほぼ分解しないことが確認されている。さらに、クライオスタットを用いて低温条件における CD スペクトル測定を行った。その結果、紫外光を照射すると初めて可視領域に CD スペクトルが現れ、エナンチオマー a と b ではその形状が対称となった。昇温して熱消色反応速度を増大させると、CD スペクトルは UV スペクトルの減衰と共に速やかに消え、元のスペクトルに戻った。このことから可視領域の CD スペクトルはラジカル種である 1,8-NDPIR-TPIR-naphthalene 由来であるといえる。

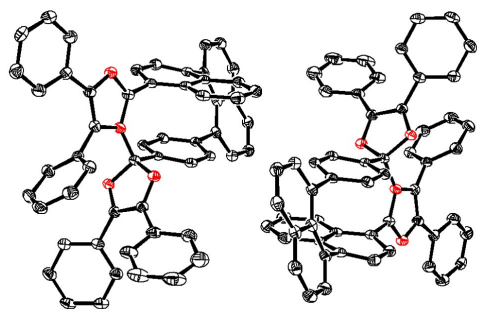


Fig.3 Crystal structure of 1,8-NDPI-TPI-naphthalene.

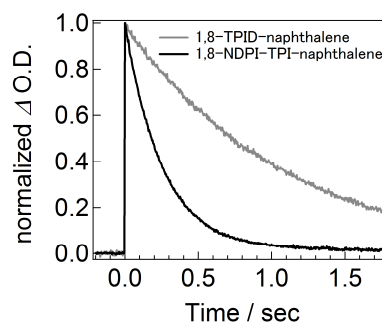


Fig.2 Decay profile of 1,8-NDPIR-TPIR-naphthalene and 1,8-TPIR-naphthalene in benzene at 298 K.

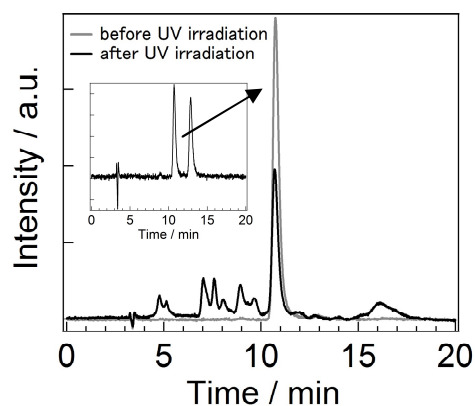


Fig.4 HPLC charts of resolved 1,8-NDPI-TPI-naphthalene before UV irradiation and after UV irradiation. CHIRALPAK IA, hexane:AcOEt=4:1.

- 1) Hayashi, T.; Maeda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 565-566.
- 2) Iwahori, F.; Hatano, S.; Abe, J. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 857-863.
- 3) Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3105-3108.
- 4) Research Highlights in *Nature*, **2008**, *454*, 4.