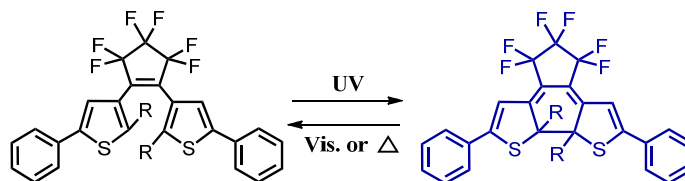


フォトクロミックジアリールエテンの熱開環反応に及ぼす 置換基の立体効果

(阪市大院工) ○北川大地、小島誠也

【緒言】フォトクロミック化合物は着色体が熱的に不安定な T-type と両異性体が熱的に安定な P-type の二種類に大別される。T-type は主に調光材料として用いられ、代表的なフォトクロミック分子としてアゾベンゼンやスピロピランが知られている。一方、P-type のフォトクロミック分子としてフリルフルギドやジアリールエテンが知られている。特に、ジアリールエテンは高い熱安定性と繰り返し耐久性を有し、固体中でも光異性化反応が進行することから注目を浴びている¹⁾。これまでの研究から、ジアリールエテンの着色体（閉環体）の熱安定性はアリール基に依存することが明らかとなっており、アリール基の芳香族安定性²⁾、電子受容性置換基の存在^{1,3)}および反応部位の置換基の立体障害によって熱安定性は低下する⁴⁻⁶⁾。

本研究では、フォトクロミックジアリールエテンの熱開環反応に及ぼす置換基の立体効果を明らかにするために、反応部位にイソブチル基を持ったジアリールエテンを合成し熱開環反応速度を求めた。熱開環反応速度と置換基の立体効果を関連づけるために、Taft の置換基定数およびその他の関連する置換基定数との相関について検討した。



【実験・結果と考察】1,2-ビス(2-イソブチル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンを合成し、90 °C から 120 °C におけるトルエン中での熱開環反応について検討した。図 1 には、閉環体の吸光度減衰曲線を示す。温度が上がるにつれ、吸光度の減衰が加速されていることがわかる。減衰速度は一次反応速度式に従い、一次プロットの直線の傾きから反応速度定数 k を決定した。半減期は 100 °C において 1.9 時間と見積もられた。また、各温度における反応速度定数 k のアレニウス

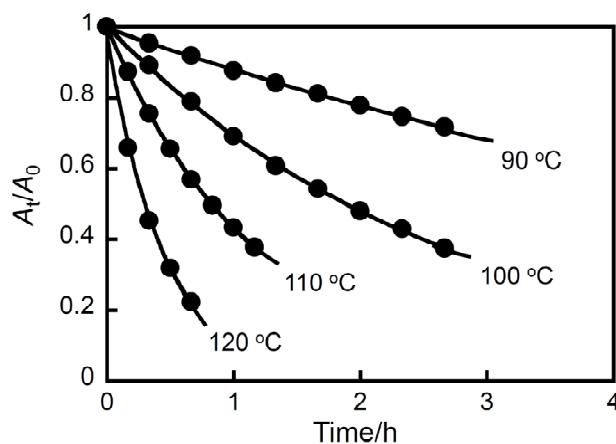


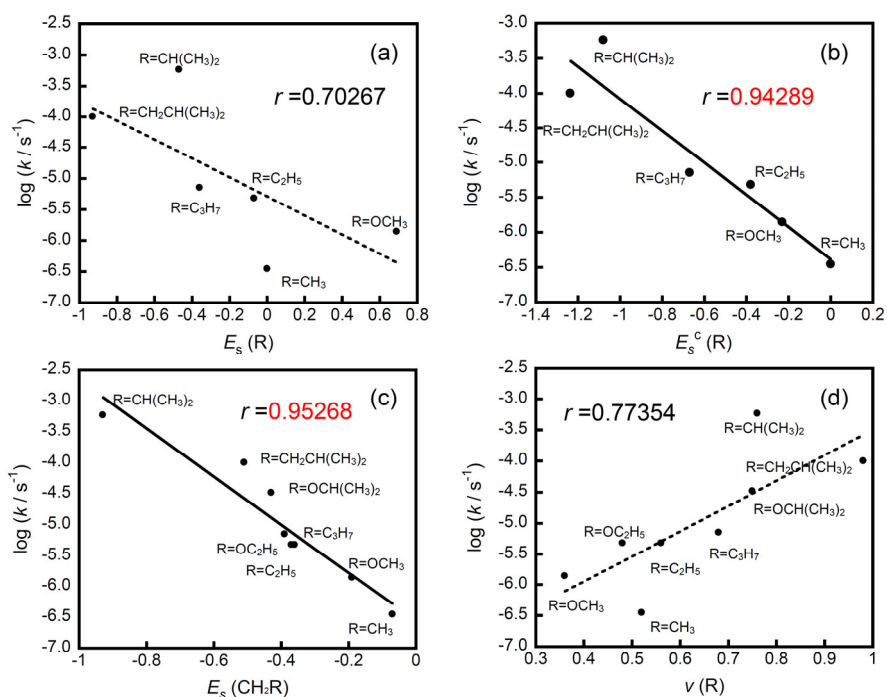
Figure 1. The decay curves of absorbance of the closed-ring isomer (R = iBu) by heating in toluene.

プロットより、活性化エネルギー E_a および頻度因子 A を求めた。表 1 にその結果をまとめた。本研究で得られた値とこれまで報告されているジアリールエテンを含めて、100 °C における k と置換基 R に対する種々の置換基定数との関係を図 2 に示す。 $E_s(R)$ は Taft の置換基定数を表し、エステルの加水分解反応速度に基づく置換基定数である。 $E_s^\circ(R)$ は Taft の置換基定数から α 水素の超共役効果を取り除くために Hancock らによって定義されたものである。また、 $\nu(R)$ は Charton らによって定義されたもので、置換基のファンデルワールス半径に相当するパラメータである。図 2 中には、実験値と直線との相関関係を表す相関係数 (r) を示す。反応速度定数 k は $E_s(R)$ および $\nu(R)$

Table 1. Kinetic parameters for the thermal cycloreversion reaction of the diarylethene closed-ring isomers

R	k/s^{-1} at 100°C	$t_{1/2}/h$ at 100°C	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	A/s^{-1}	$E_s(R)$	$E_s^c(R)$	$E_s(CH_2R)$	$\nu(R)$
CH ₃	3.5×10^{-7}	550	139	1.0×10^{13}	0	0	-0.07	0.52
CH ₂ CH ₃	4.8×10^{-6}	40	128	4.0×10^{12}	-0.07	-0.38	-0.36	0.56
CH ₂ CH ₂ CH ₃	7.1×10^{-6}	27	125	2.1×10^{12}	-0.36	-0.67	-0.39	0.68
CH(CH ₃) ₂	5.8×10^{-4}	0.33	118	1.9×10^{13}	-0.47	-1.08	-0.93	0.76
OCH ₃	1.4×10^{-6}	138	137	2.1×10^{13}	0.69	-0.23	-0.19	0.36
OCH ₂ CH ₃	4.8×10^{-6}	40	129	5.5×10^{12}	—	—	-0.37	0.48
OCH(CH ₃) ₂	3.3×10^{-5}	5.8	123	5.5×10^{12}	—	—	-0.43	0.75
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1.0×10^{-4}	1.92	113	6.4×10^{11}	-0.93	-1.236	-0.66	0.98

とはあまり相関がなく、 α 水素の超共役の影響を補正した $E_s^c(R)$ および $E_s(CH_2R)$ と良い相関が見られた。この結果は、反応部位における置換基の α 水素の超共役がジアリールエテンの熱戻り反応速度に無関係であることを示している。R がアルキル基とアルコキシ基では同一直線上に存在するため、置換基の立体効果のみが熱開環反応に影響していることが明らかとなった。また、このような関係はジアリールエテンの熱戻り反応の活性化エネルギーとも良い相関があり、 $E_s^c(R)$ や $E_s(CH_2R)$ はジアリールエテンの熱戻り反応の分子設計指針の重要なパラメータである。

Figure 2. Relationships between each substituent constant and $\log k$ at 100 °C

【参考文献】

- (1) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
- (2) S. Nakamura, M. Irie., *J. Org. Chem.*, **53**, 6136 (1988).
- (3) S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K. Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie, *J. Photo. Photobio. A.*, **200**, 10 (2008).
- (4) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1340 (2000).
- (5) S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12135 (2000).
- (6) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **67**, 4574 (2002).