

2P028

## カチオン性スピロピランを含むフォトクロミックイオン液体の開発

(市立山口東理大・工) ○岡田拓恭、舟浴佑典、井口眞

### Development of photochromic ionic liquids containing cationic spiroopyrans

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi) ○Hirochika Okada, Yusuke Funasako, Makoto Inokuchi

**【序】** イオン液体とは、融点が 100 °C 以下の塩のことを指し、カチオン分子とアニオン分子の組み合わせからなる化合物である。これらは、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性、広い温度範囲で液体などの特徴を有している。本研究では、光に応答して様々な物性変化を示すイオン液体の開発を目的として、カチオン性スピロピランを含むイオン液体を設計した。すなわち、インドリンの *N* 位に鎖長の異なるアルキル基を有するカチオン性スピロピランに対して、イオン液体によく用いられる Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> アニオンを組み合わせた三つの塩 (Fig. 1, [C<sub>*n*</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N, *n* = 8, 4, 1) を合成し、熱物性とフォトクロミック挙動を明らかにした。このような塩では光照射により 1 組のカチオンとアニオンからなる 1 価のイオン液体 (SP form) と、カチオン内にさらにイオン対を含む 2 価のイオン液体 (MC form) との間で異性化が起きるため、イオン間の静電相互作用が変化し、融点や粘度、極性、相溶性、伝導性の光スイッチングが期待できる。本研究では、この 3 つの塩について熱物性と単体および溶液中でのフォトクロミック挙動について検討した。

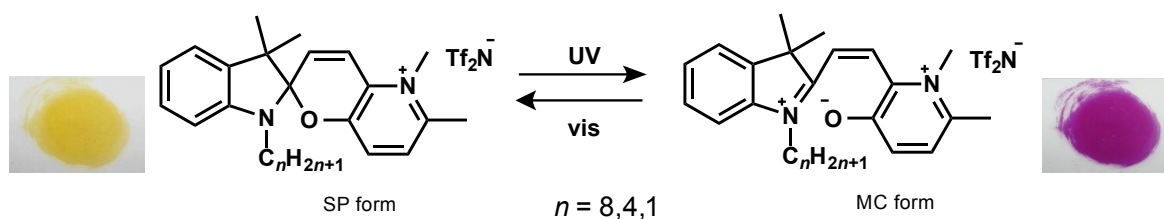


Fig. 1. [C<sub>*n*</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N の構造とフォトクロミズムの様子

**【実験】** 2,3,3-Trimethylindolenine にハロゲン化アルキルを用いてアルキル化し、塩基で処理をした後、3-hydroxy-6-methyl-2-hydroxymethylpyridine とカップリング反応させることにより、スピロピラン骨格を形成した。次に、ヨードメタンと反応させヨウ化物塩とした後、LiTf<sub>2</sub>N とアニオン交換をし、目的物を得た。得られた塩の DSC 測定と単体および溶液中での UV-Vis 測定を行った。

## 【結果・考察】

### 1. 熱物性

$[\text{C}_n\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  について DSC 測定を行った。DSC 曲線を Fig. 2 に示す。オクチル体の  $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は室温で黄色の高粘性液体であり、冷却時には結晶化は見られず、 $-8.4^\circ\text{C}$  でガラス転移を示した。一方で、 $[\text{C}_4\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$ 、 $[\text{C}_1\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は室温で黄色および淡黄色の結晶であり、それぞれ  $[\text{C}_4\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は、 $132.1^\circ\text{C}$  ( $\Delta S = 87.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) で融解し、 $[\text{C}_1\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は、 $100.8^\circ\text{C}$  ( $\Delta S = 96.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) で融解した。これらの塩は融解後も結晶化せず、 $5.9^\circ\text{C}$ 、 $18.7^\circ\text{C}$  でガラス転移のみを示した。以上より、 $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  はイオン液体として存在し、 $[\text{C}_4\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  と  $[\text{C}_1\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は高融点結晶であることがわかった。

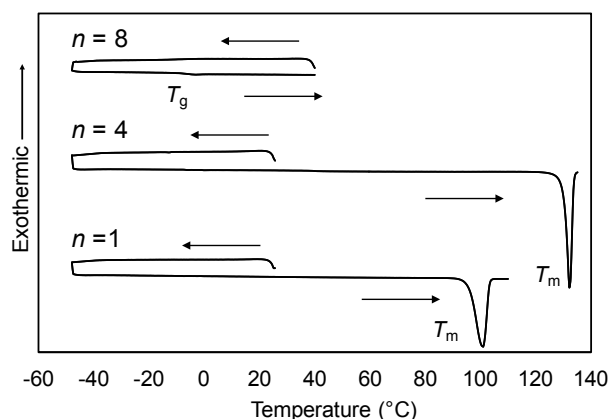


Fig. 2.  $[\text{C}_n\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  の DSC 曲線

### 2. フォトクロミズム

室温で液体として得られた  $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  について、紫外・可視光吸収スペクトルから単体でのフォトクロミズムを評価した。イオン液体を石英板に挟み、紫外光を照射したときの吸収スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。黄色の  $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  単体に紫外光 (365 nm) を照射すると、3 分程度で紫色へと変化を示した。また、変色後の液体に可視光 (400–700 nm) を照射すると 1 分程度で元の黄色へと変化した。吸収スペクトルでは、563 nm と 592 nm のピーク強度が紫外光照射によって増加していることがわかる (Fig. 3, 実線)。これは、SP 型から MC 型へと構造異性化していることに対応している。可視光を 1 分程度照射すると、ピーク形状は SP 型のものへと戻った (Fig. 3, 点線)。これは、MC 型から元の SP 型に可逆的に構造が異性化したことに対応する。以上のことから、単体でフォトクロミズムを示すイオン液体を実現した。

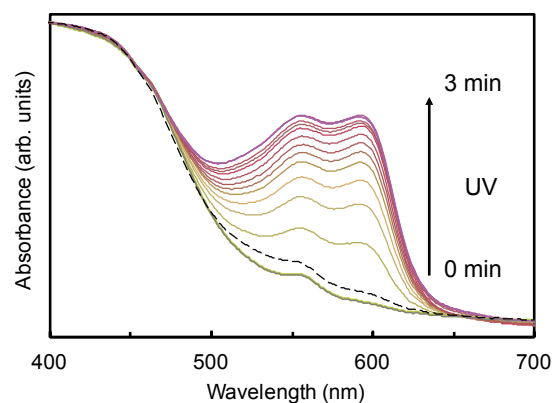


Fig. 3.  $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  の UV-vis スペクトル

高融点結晶として得られた  $[\text{C}_4\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$ 、 $[\text{C}_1\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  は、結晶に紫外光・可視光を照射しても色変化は見られず、溶液中でのみ紫外光により紫色、可視光により黄色へと変化した。これは結晶状態での異性化の際に  $[\text{C}_4\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$ 、 $[\text{C}_1\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$  の分子運動が制限されるためである。イオン液体化 ( $[\text{C}_8\text{-PSP}]\text{Tf}_2\text{N}$ ) した場合は液体中では分子が動けるため、単体で異性化を示した。