

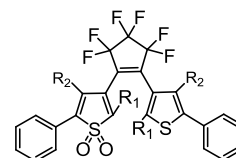
硫黄酸化ジアリールエテンの様々な媒体中での熱退色反応性

(阪市大院工) ○中井喜裕、小島誠也

Thermal bleaching reactivity of thiophene-*S,S*-dioxidized diarylethenes in various media

(Osaka City Univ.) ○Yoshihiro Nakai, Seiya Kobatake

【序】 ジアリールエテンは高い熱安定性と繰り返し耐久性を持つ P 型フォトクロミック化合物である。チオフェンを酸化したジアリールエテンの開環体は、可視光下で光安定であり、熱的に副生成物を生成することが見出されている[1,2]。この性質を利用して、食品や医薬品などの保管や輸送中での温度管理を行うための光開始型不可逆温度上昇センサーへの応用が期待されている。本研究では、図 1 に示す硫黄酸化ジアリールエテンを用いて様々な媒体中での熱退色反応性を検討した。DE1 についてはポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルム中およびポリスチレン (PS) フィルム中で熱退色反応性を測定し、DE2 と DE3 は PMMA フィルム中およびろ紙中で熱退色反応性を検討した。



DE1: $R_1 = iPr, R_2 = H$
 DE2: $R_1 = iPr, R_2 = Me$
 DE3: $R_1 = CH(C_3H_7)_2, R_2 = Me$

Fig.1. Thiophene-*S,S*-dioxidized diarylethenes used in this work.

【実験】 測定に用いたポリマーフィルムおよびろ紙は以下の手順で作製した。ポリマーをトルエンに溶解させ、そこに硫黄酸化ジアリールエテンを加え、それを石英セルの表面に 0.077 mL 滴下し、空气中で乾燥させポリマーフィルムを作製した。紫外可視分光光度計の水冷セルホルダを適切な温度に設定し、ポリマーフィルムに UV を照射し着色させ、吸収極大波長での吸光度減衰の経時変化を観察することで、熱退色性を測定した。同様の溶液を 0.077 mL ろ紙に滴下し乾燥させた後、UV を照射し、ろ紙を着色させた。ろ紙を一定温度の恒温槽に入れ、一定時間ごとに拡散反射でスペクトルを測定し、吸光度の変化を観察することで熱退色性を測定した。

【結果と考察】 DE1 を含むポリマーフィルムの各温度での熱退色反応の結果を図 2 a に示す。反応が一次反応で進行すると仮定し、一次プロットの傾きから各温度での速度定数を求め、活性化エネルギーと頻度因子を求めた。その結果を表 1 に示す。DE1 は 80 °C ではポリマーフィルム中とトルエン中でほとんど変わらない速度で熱退色反応を示すことが明らかとなった。次に、DE3 の 40 °C から 10 °C での熱退色反応性を図 2 b に示す。DE3 の熱退色反応はポリマーフィルム中では一次反応に従わなかった。そこで、2 成分フィッティングを行い成分の割合と速度定数を求めた。その結果を表 2 に示す。ポリマーフィルム中では硫黄酸化ジアリールエテンはポリマーのガラス転移温度に近い比較的高温(90 °C から 60 °C)ではトルエン中と同程度の速度で熱退色反応を示し、室温付近の比較的低温(40 °C から 10 °C)ではトル

エン中よりも遅い速度で熱退色反応を示した。このことから、低温では熱退色反応に必要な分子運動がポリマーフィルムによって束縛されていると考えられる。また、DE2 および DE3 はろ紙中での熱退色反応性を検討した。DE2 および DE3 はろ紙中で一次反応に従い熱退色反応を示し、さらに、トルエン中とほぼ同程度の速度で熱退色反応を示すことが明らかになった。本研究で用いた硫黄酸化ジアリールエテンは、ポリマーフィルム中およびろ紙中で良好な速度で熱退色反応を示すことが明らかとなった。

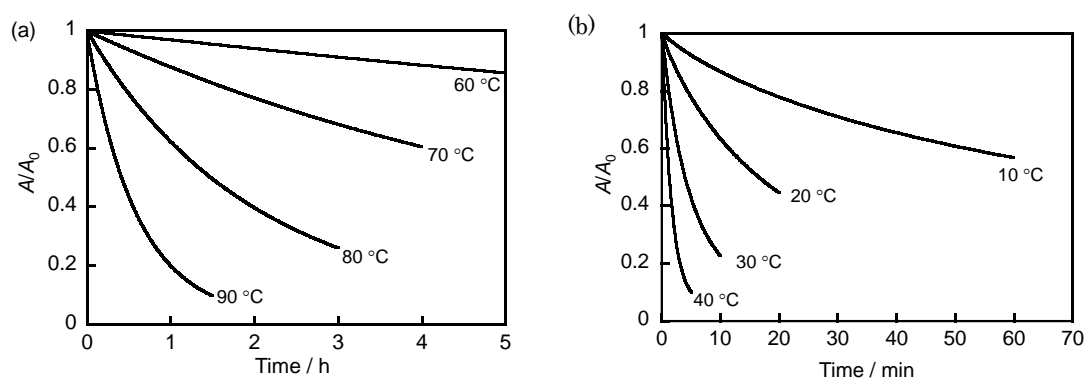


Fig. 2. Thermal bleaching behavior of DE1 (a) and DE3 (b) in PMMA film.

Table 1. Rate constants, half-life time, and Arrhenius parameters for thermal bleaching reaction of DE1 in various media.

Media	k/s^{-1}	$t_{1/2}/h$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	A/s^{-1}
	at 80 °C	at 80 °C		
PMMA	1.2×10^{-4}	1.6	131	3.5×10^{15}
PSt	1.1×10^{-4}	1.7	134	8.7×10^{15}
Toluene	1.2×10^{-4}	1.6	121	9.7×10^{13}

Table 2. Rate constants for thermal bleaching reaction of DE3 in PMMA film.

Temp / °C	Fast component		Slow component	
	$A_{1,0}/A_0$	k_1 / s^{-1}	$A_{2,0}/A_0$	k_2 / s^{-1}
40	0.93	9.8×10^{-3}	0.07	1.1×10^{-3}
30	0.64	4.3×10^{-3}	0.36	1.2×10^{-3}
20	0.14	3.5×10^{-3}	0.86	5.6×10^{-4}
10	0.15	1.2×10^{-3}	0.85	1.2×10^{-4}

[1] H. Shoji and S. Kobatake, *Chem. Commun.*, 49, 2362 (2013)

[2] H. Shoji, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *New J. Chem.*, 38, 933 (2014)