

ナフトピランの消色速度を調整するための新しい分子設計

青学大理工

○黒岩隼人, 稲垣佑樹, 武藤克也, 阿部二郎

Rational molecular design for controlling the reaction rate for the thermal back reaction of naphthopyrans

○Hayato Kuroiwa, Yuki Inagaki, Katsuya Mutoh, Jiro Abe

Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

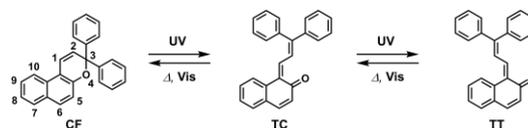
【Abstract】

Naphthopyran is one of the T-type photochromic compounds which has been applied to commercially available photochromic lenses. Upon UV light irradiation, naphthopyrans generate two colored species, *transoid-cis* (TC) and *transoid-trans* (TT) isomers (Scheme 1). Though the TC isomer quickly returns to the initial colorless isomer, the fading rate of the TT isomer is much slower. The persistent color of the TT isomer is one of the crucial problems to be improved for the applications to fast photoswitchable materials. Recently, we have developed versatile strategy to reduce the formation of undesirable TT isomer by introducing an alkoxy group at 10-position of 3*H*-naphthopyrans. In this study, we designed novel naphthopyran derivatives which has cyclic aryl ether moiety to reduce the formation of the TT isomer and found that the reaction rate for the thermal back reaction of these naphthopyrans can be controlled by changing alkyl chain length of the cyclic aryl ether moiety.

【序】

ナフトピランは T 型フォトクロミック化合物の一つであり、紫外光照射により *cisoid-trans* (TC) 体と *transoid-trans* (TT) 体という 2 種の着色体を生じる (Scheme 1)。消色体 (CF) が紫外光を吸収すると

Scheme 1. The Photochromic Reaction of 3*H*-Naphthopyran



ピラン環の開環反応により TC 体を生成し、TC 体がさらに光子を吸収することで、C=C 結合のシストランス異性化を伴い TT 体を生成する。TC 体は速やかに元の CF 体に戻るのに対し、TT 体は熱的に安定であるため、熱戻り反応が極めて遅い。ナフトピランは発色濃度が高く、繰り返し耐久性も優れていることから調光レンズとして応用されているが、TT 体が生成することによる長時間の着色状態の残存が問題であった。また、ナフトピランは 3 位のフェニル基への置換基の導入によって発色色調を容易に制御することが可能であるが、この置換基の導入は TC 体の熱消色反応速度の変化も伴うため、望みの色調と熱消色反応速度をもつ化合物の開発は困難であった。以前、我々は 3*H*-ナフトピランの 10 位にアルコキシ基を導入することにより TT 体の生成の原因となるシストランス異性化を分子内水素結合によって抑制できることを見いだした [1]。本研究では、長寿命種である TT 体の生成を抑制するとともに、分子内水素結合の強さを調節することで TC 体の熱消色反応速度を制御することを目的とし、様々なアルキル鎖長の環状アリールエーテルを有するナフトピラン誘導体を設計した。この分子設計により、長寿命種である TT 体の生成率を減らすとともに発色色調とは独立に熱消色反応速度を制御することに成功した。

【方法】

着色体における水素結合の影響を調べるために環状アリールエーテルを導入した化

化合物 1~3 および 10 位にアルコキシ基を持たない参照化合物を合成し、トルエン溶液中、200 K において過渡種の ^1H NMR を測定した。励起光源として、UV LED (365 nm, 70 mW) を用い、光ファイバーで試料管の上部から紫外光を照射した。消色体がほぼ着色体へ異性化したことを確認した後、 ^1H NMR 測定を行った。二次元 NMR (H-H COSY) スペクトルをもとにオレフィン水素を帰属し、10 位の酸素原子との相互作用の大きさを調べた。

【結果・考察】

本研究では、アルキル鎖長が 1, 2, 3 の環状アリールエーテルを有するナフトピラン誘導体 1~3 を合成した。トルエン溶液中での発色体の極大吸収波長における吸光度時間変化を Figure 2 に示す。1~3 において TT 体の生成率は約 10% にまで抑制されていることが確認された。また、TC 体の熱消色反応の半減期はそれぞれ 67 秒、16 秒、5 秒と算出され、架橋部位のアルキル鎖長が長くなるにつれ熱消色反応が高速化することが明らかとなった。Figure 3 に 200 K、トルエン溶液中における 1~3 の紫外光照射後の ^1H NMR スペクトルを示す。10 位にアルコキシ基を導入していない誘導体 (reference) と 1~3 を比較すると、ナフトピランの 10 位に酸素原子が導入されることによって、1 位のオレフィン水素のピークが低磁場シフトしていることが明らかとなった。このことから 1~3 の TC 体において、酸素原子とオレフィン水素が水素結合していることが示された [1]。さらに、TC 体の熱消色反応速度はオレフィン水素の低磁場シフトに伴って低速化した。これは、アルキル鎖長を変化させることによって、分子内水素結合の強さが変化し、それに伴って熱消色反応速度が影響を受けることを示唆している。このように、本研究では TC 体の熱消色反応速度をその他のフォトクロミック特性とは独立に制御することに成功し、ナフトピラン類における新たな分子設計指針を確立した。

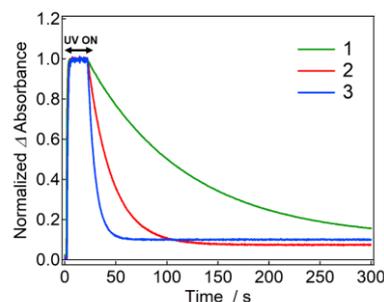


Fig 2. Time variation of the absorbance at λ_{max} of 1-3 in toluene under continuous UV light irradiation (365 nm, 440 mW/cm², 20 s) and subsequent thermal fading at 298 K after turning off the UV light irradiation.

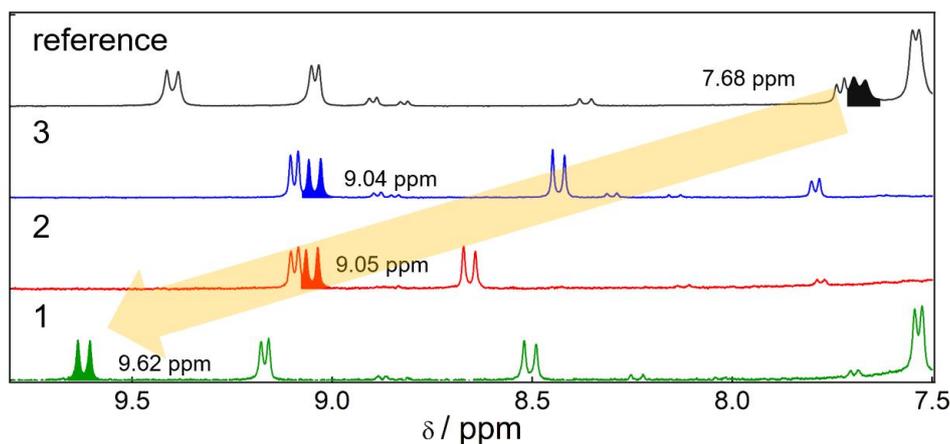


Fig. 3 ^1H NMR spectra recorded in toluene-*d*₈ at 200 K after turning off the UV light irradiation.

【参考文献】

[1] Y. Inagaki, Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13429-13441.