

スピロピランを含む光応答性アンモニウム系イオン液体の 合成と極性制御

¹市立山口東理大工

○舟浴佑典¹, 堀端修人¹, 吾妻のぞみ¹, 井口眞¹

Preparation and Polarity Changes of Photo-Responsive Ammonium-Based Ionic Liquids Containing Spiropyran

○Yusuke Funasako¹, Naoto Horihata¹, Nozomi Azuma¹, Makoto Inokuchi¹

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

【Abstract】 Salts containing quaternary ammonium cation connected with photochromic spiropyran moiety by methylene spacer ($n = 3, 6$) were designed and prepared. These photo-responsive salts are expected to show not only color changes but also liquid property changes by photoirradiation. The salts were pale-yellow amorphous solids at room temperature and showed glass transition at around room temperature. These salts exhibits photochromism in both solid and solution states upon UV irradiation. In addition, absorption spectra of the solid during photochromism revealed that the solvent polarity changes were directly observed upon isomerization. Thus, the distinct tuning of liquid properties is expected by photoirradiation.

【序】 スピロピランは代表的なフォトクロミック化合物であり、光照射によって中性分子であるスピロピラン (SP)型と双性イオン構造をとるメロシアニン (MC)型の間で大きな極性変化を伴う異性化を示す (Fig. 1a)。我々はこれまで、光応答性イオン液体の開発を目的として、ピリジニウム部位を有するカチオン性スピロピランと Tf_2N^- アニオンを組み合わせた塩の開発に取り組んできた (Fig. 1b)¹⁾。一方、

この塩では、融点、粘度などのイオン液体の液体物性を支配するイオン部と、フォトクロミック挙動などの光物性を支配するクロモフォア (スピロピラン)部がカチオン内の同一構造上に存在するため、それぞれの性質を別個に制御するような分子設計が困難である。本研究では、この課題を解決するために光応答性イオン液体の分子設計指針を得ることを目的とし、スピロピランに二種類の異なるアルキルスペーサー ($n = 3, 6$)を介して四級アンモニウム部位を連結したカチオンを含む塩を設計、合成した (Fig. 1c)。この系では、イオン部とクロモフォア部が分離した構造を取っているため、分子設計による液体物性と光応答性の個別制御が期待される。ここでは、この塩の熱物性およびフォトクロミック挙動を明らかにし、アンモニウム部位の導入によりクロモフォア部が受ける影響について考察した。

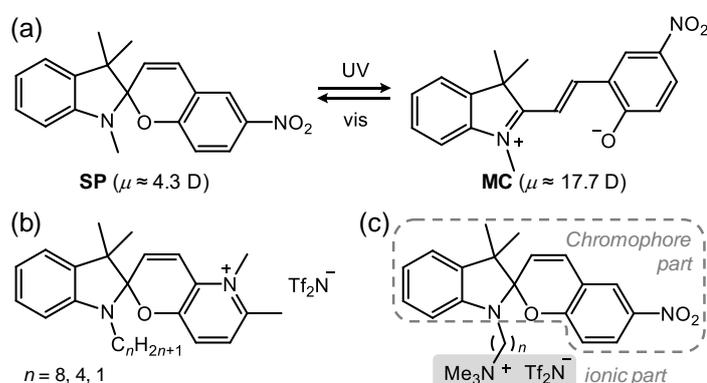


Fig. 1. (a) Photochromism of spiropyrans. (b, c) Structural formula of ionic liquids containing spiropyran (b) reported previously, and (c) prepared in this study ($\text{Tf}_2\text{N}^- = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$).

【実験】

市販のインドリン誘導体と、対応するヨウ化アルコールを反応させてヒドロキシアルキル基を有するインドレニウム塩を得た。生成物を塩基で処理した後、5-ニトロサリチルアルデヒドと反応させてスピロピラン骨格を形成した。ヒドロキシ基のメシル化、ヨウ素化を経てアンモニウム基へと変換し、 LiTf_2N とアニオン交換することで、目的物の塩を合成した。得られた固体について、XRD 測定および DSC 測定から構造と熱物性を評価し、単体および溶媒極性パラメーター (E_T^N) の異なる 7 種類の溶媒中 (THF, EtOAc, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , acetone, CH_3CN , EtOH) について光照射前後の吸収スペクトルから極性の変化を評価した。

【結果・考察】

$n = 3, 6$ のいずれの塩も、各段階 70–80% 程度の収率で合成し、薄黄色固体として得た。これらの固体は XRD 測定において明確な回折ピークを示さず、アモルファス固体であることが明らかとなった。また、この固体を加熱すると、 37.0°C ($n = 3$)、 26.5°C ($n = 6$) でそれぞれガラス転移を示したが、転移温度以上でも半固体であり、流動性は見られなかった。

溶液中および固相での異性化挙動を確認するため、光照射前後における吸収スペクトルを測定した。固相状態・SP 型の $n = 6$ の塩に紫外光 (365 nm) を照射すると直ちに紫色に着色し、続けて可視光 (400–700 nm) を照射すると淡黄色に戻った (Fig. 2a)。このときの拡散反射スペクトルでは、MC 型由来のピークが 562 nm 付近に現れ、2 分で強度が一定となった (Fig. 2b)。また、このときの極大吸収波長はピーク強度の増加とともに短波長側にシフト ($\lambda_{\text{max}} = 562\text{ nm} \rightarrow 549\text{ nm}$) した。得られた紫色固体に可視光を 10 分程照射すると、MC 型由来のピークは消失し、元のスペクトル形状に戻った。すなわち、単体でフォトクロミズムを示した。

異性化に伴う極大吸収波長の短波長シフトは、双性イオン構造をもつ MC カチオンが、周囲に生成した MC カチオンの増加によって安定化された結果であり、光異性化による高極性化を直接的に観測したとみなすことができる。このときの短波長シフト量を 7 種類の溶液中の MC 型の極大吸収波長と比較すると、固体中での光異性化により MC カチオンが感じる極性の変化は acetone ($E_T^N = 0.39$) から 1-hexanol ($E_T^N = 0.58$) に相当することが明らかとなった (Fig. 2b, inset)。 $n = 3$ の塩も同様の光異性化を示した。一方、溶液中や、過去に報告したイオン部直結型の系 (Fig. 1b) ではこのような短波長シフトは見られないことから、イオン性固体中にもかかわらず、クロモフォア部位がイオン部位と独立した局所構造を有している可能性が示唆される。以上のように、イオン部を分離する分子設計によって単体での幅広い極性変化を実現できた。

【参考文献】

[1] 岡田拓恭、舟浴佑典、井口眞、日本化学会第98春季年会, 1PB-020 (2018).

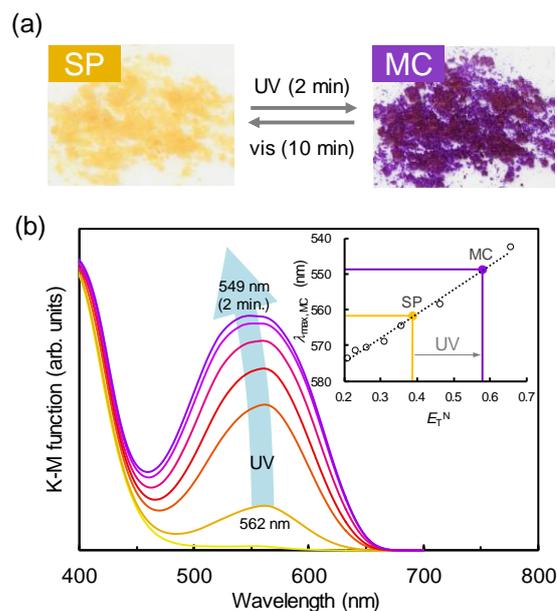


Fig. 2. (a) Photochromism of the salt ($n = 6$) in solid state. (b) Diffuse reflectance spectra of the salt ($n = 6$) before (yellow) and after (purple) UV irradiation in solid state. The inset shows relationship between polarity scale, E_T^N of the various solvents and λ_{max} of MCs.