## 逆フォトクロミズムを示す

# インドリノベンゾスピロピランの合成および光・熱反応

## 横山 弥生<sup>1</sup> 下山 由恵<sup>2</sup>

インドリン環窒素上に、メチル基、カルボキシ基、エステル基およびヒドロキシ基をも つ、逆フォトクロミズムを示すインドリノベンゾスピロピランを合成した。さらに、各ベ ンゾスピロピランについて、光および熱反応を行い、閉環体から開環体への熱異性化反応 における速度定数および活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは、各置換基に対 応する化合物として、アルコール>カルボン酸>メチル体>エステルであった。このこと は、インドリン環窒素に結合した置換基の分子内相互作用能力が、熱異性化反応の活性化 エネルギーに影響を与えることを示している。

## キーワード:フォトクロミズム ベンゾスピロピラン 熱異性化 分子内相互作用 活性化エネルギー

#### 1 はじめに

有史以来,色素は染料として人間生活と密接な 関係がある。これらの色素は,古くは動植物また は鉱物から得られる天然色素であった。19世紀に 入ると,有機化学の発展とともに,天然色素の化 学組成の解明および有機化合物の合成研究が盛ん に行われるようになった。また,1856年,英国の 化学者 W. H. Perkin により,最初の合成染料で あるモーブが発見されると,これを契機として 様々な有機系色素が合成され,染料として用いら れるようになった。光や熱に対する安定性は染料 にとって重要な性質であり,色素の光や熱に対す る安定性の向上を目指して,現在でもさまざまな 研究が行われている。

一方,近年,光や熱などにより変色する色素を 利用し,色素の概念を越えた機能性色素の応用研 究が活発に行われている<sup>1).2)</sup>。

フォトクロミズムとは、ある単一の化学種が、 光照射により吸収スペクトルの異なる化合物間で 化学結合の組み換えによって可逆的に異性化する

- 1 東京家政学院大学現代生活学部健康栄養学科
- 2 東京家政学院大学大学院生活文化専攻1998年度修了

現象と定義され、このような現象を示す化合物を フォトクロミック化合物という<sup>3)</sup>。

ー般に、フォトクロミック反応において、化合物 A は無色体で、紫外光  $h\nu_1$ 照射により着色体 B へ異性化する。一方、生成した着色体 B は熱に不安定で、可視光  $h\nu_2$ 照射または熱により無色体 A に戻り、その結果、紫外および可視領域の吸収スペクトル ( $\lambda_A$ および $\lambda_B$ :化合物 A および化合物 B の吸収波長)が変化する (図1)。



図1 フォトクロミック反応と吸収スペクトル

有機フォトクロミック化合物は、反応形態によ り二つのグループに分類できる。一つは、着色体 B が熱に安定で、光照射によってのみ無色体 A に戻る反応形態、すなわち P-タイプフォトクロ ミズムを示す、フルギド<sup>4)</sup>、ジアリルエテン<sup>5)</sup> な どのグループで、もう一つは、着色体 B が熱に 不安定で、熱で無色体 A に戻る反応形態、すな わち T-タイプフォトクロミズムを示す、ベン ゾスピロピラン、スピロナフトオキサジン、アゾ ベンゼンなどのグループである<sup>6)~8)</sup>。後者のグ ループに属する化合物は多く、特に、ベンゾスピロ ピランは、その鮮やかな発色性とともに、熱可逆的 なフォトクロミズムを示す化合物として基礎およ び応用の両面から活発に研究されている<sup>1).2),9)</sup>。

一般に、ベンゾスピロピランは、熱平衡状態 では、熱に安定な無色の閉環体である SP 体 (ス ピロ型)として存在し、SP 体は紫外光照射によ りスピロ炭素原子と酸素原子間の結合が開裂し、 着色した開環体である MC 体 (メロシアニン型) へと異性化する。一方、MC 体は可視光照射また は熱によりもとの SP 体に戻る。このような系を 正フォトクロミズムという。インドリノベンゾス ピロピランは、正フォトクロミズムを示す代表的 なベンゾスピロピランで、その着色・消色機構を 図2に示す。



## 図2 インドリノスピロベンゾピランの 正フォトクロミズム

ベンゾスピロピランの MC 体は,極性が大き い双性イオン構造をもつ。従って,MC 体は,正 負の電荷を安定化する置換基(R')をπ-共役 系上に導入することにより,双性イオン構造をも たない SP 体より安定に存在することができる。 すなわち,熱平衡状態では MC 体として存在し, 可視光照射により SP 体へ異性化する。このよう な系を逆フォトクロミズムという。逆フォトクロ ミズムを示すベンゾスピロピランの着色・消色機 構を図3に示す。



#### 図3 インドリノベンゾスピロピランの 逆フォトクロミズム

逆フォトクロミズムは,化合物崩壊の原因の 一つである紫外光照射を必要としない系である。 従って,逆フォトクロミズムを示すベンゾスピロ ピランは,その鮮やかな色調に加えて,繰り返 し耐久性が要求される,調光材料,感光変色衣料 および印刷材料など,機能性色素として幅広い応 用が期待される化合物群である。熱に安定な MC 体をもち,逆フォトクロミズムを示すベンゾスピ ロピランの構造特性を明らかにすることは,機能 性材料としてベンゾスピロピランの活用を促進す る上で重要である。今回,インドリン環窒素上に 種々の置換基をもつインドリノベンゾスピロピラ ンを合成し,光および熱反応を行った。その結果, インドリノスピロベンゾピランの構造特性につい て,有用な知見を得たので報告する。

#### 2 合成

ベンゾピラン環のベンゼン環部位に,強い電子 吸引基が結合している場合,ベンゾスピロピラン の MC 体は安定化し,室温付近で良好なフォト クロミック特性を示す。そこで,強い電子吸引基 であるニトロ基をベンゼン環部位に二つもち,イ ンドリン環窒素上に,メチル基,カルボキシ基, エステル基およびヒドロキシ基をもつ4種のジニ トロインドリノベンゾスピロピランを合成した。 すなわち,2,3,3-トリメチルインドレニンを出発 物質として,ハロゲン化物によるインドリン環窒 素上への置換基の導入,塩基による脱ハロゲン化 水素を経て,3,5-ジニトロサリチルアルデヒドと の縮合反応を行い,ジニトロインドリノベンゾス ピロピラン  $1 \sim 4$  を合成した (図4)。エステ ル 3 およびアルコール 4 は、今回、初めて合 成された新規ベンゾスピロピランである。



## 図4 ジニトロインドリノベンゾスピロピランの 合成経路

#### 3 実験

3-1 装置および試薬

合成および構造解析は,UVランプ EN-160L/J (井内盛栄堂),融点測定装置 MP-21 (ヤマト化 学),赤外吸収測定装置 DR-8100 (島津製作所), 核磁気共鳴装置 JNM-EX-270 (日本電子) およ び質量分析装置 JMS AX-500 (日本電子) を用 いて行った。

試薬は、3-ブロモプロパン酸メチル (Aldrich)、 2,3,3-トリメチルインドレニン (東京化成) およ びジメチル-d<sub>6</sub> スルホキシド (ISOTEC INC.)を、 その他は和光純薬から入手し、用いた。

光および熱反応の測定は、紫外可視分光光度 計 Ubest V-550DS (日本分光),分光光度計用低 温恒温測定システム EHC-477 (日本分光),恒 温セルホルダ STR-458 (日本分光),平行光束型 高輝度光源装置 UI-501C/Q (ウシオ電機),500 Wキセノンランプ UXL-500D-O (ウシオ電機), キセノンランプ電源装置 XB-50101AA (ウシオ 電機),キセノンランプ起動装置 XS-50101AA (ウシオ電機),石英ガラスセル S17-UV-10.00 (GL Sciences Inc. Japan),パイレックスセル PS-50 (GL Sciences Inc. Japan),色ガラスフィ ルター Y-47, IRA-25S (東芝硝子),干渉フィル ター KL-50(東芝硝子) およびディテクター IL 1400A (International light Inc.)を用いて行った。

#### 3-2 合成

3-2-1 メチル体 1<sup>10)</sup>の合成

30 mL 容二つ口ナスフラスコに、2.3.3-トリメ チルインドレニン 1.027 g (6.45 mmol) を入れ、 窒素置換した。次に、乾燥トルエン 10 mL、ヨ ウ化メチル 1.0 mL (16 mmol) を加え、1 時間加 熱還流した後,室温で18時間攪拌した。得られ た固体を乾燥トルエンで洗浄し、淡赤紫色の粉体 5 (R = CH<sub>3</sub>) を, 収量 1.632 g (5.42 mmol), 収 率 84.0%で得た。30 mL 容ナスフラスコに、5 (R = CH<sub>3</sub>)を 0.154 g (0.51 mmol)入れ, 窒素置換 した。次に、エーテル 10 mL、水 5 mL を加え た後, 室温で攪拌しながら 1.50 mol/dm<sup>3</sup> 水酸化 ナトリウム水溶液を 1.0 mL 加えた。さらに、室 温で 90 分攪拌後、反応溶液をエーテル抽出した。 エーテル層を飽和食塩水で洗浄した後. 無水硫酸 ナトリウムを加えて乾燥、ろ過後、溶媒を減圧留 去し、6 (R = CH<sub>3</sub>) を収量 0.585 g (0.38 mmol) 得た。ここで得た 6 (R = CH<sub>3</sub>) をすべて 30 mL 容二つ口ナスフラスコに入れ、窒素置換した。 3,5-ジニトロサリチルアルデヒド 0.171 g (0.80 mmol) および乾燥エーテルを 4 mL 加え, 60 分 加熱還流した。冷却後、析出した固体をろ過し、 エタノールで洗浄した。ヘキサンとエタノールの 混合溶液より再結晶し、黒紫色粉体 1 を 0.131 g (0.35 mmol), 収率 58.0%で得た。 1 ∶ mp 283.8~284.0℃

IR (Nujol)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; 1625, 1612, 1587 (芳香環 -CH), 1270 (C-N), 1230 (C-O), 750 (-NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, TMS, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ /ppm; 1.77 (6H, t, J = 14.5 Hz), 3.98 (3H, s), 7.54 (1H, t, J = 0.62 Hz), 7.58 (1H, t, J = 0.89 Hz), 7.81 (1H, t, J = 1.17 Hz), 7.83 (1H, t, J = 0.97 Hz), 8.40 (1H, d, J = 7.76 Hz), 8.45 (1H, d, J = 1.66 Hz), 8.57 (1H, t, J = 1.65 Hz), 8.90 (1H, d, J = 1.65 Hz).

#### 3-2-2 カルボン酸 2<sup>11)</sup>の合成

30 mL 容二つ口ナスフラスコに、3-ブロモプ ロパン酸 1.501 g (9.81 mmol) を入れ、窒素置 換した後、2,3.-トリメチルインドレニン 1.563 g (9.81 mmol)を加えた。120℃で 2.5 時間加 熱後、水を加え、クロロホルム抽出した。ク ロロホルム層を、無水硫酸ナトリウムを加えて 乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧留去し、5 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)を 1.351 g 得た。ここで得た 5 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)をすべて 50 mL 容二つロナス フラスコに入れ、窒素置換した。ピペリジン 0.43 mL (4.33 mmol)、3,5-ジニトロサリチルアルデ ヒド 0.918 g (4.33 mmol)およびメチルエチルケ トン 40 mL を加え、3 時間加熱還流後、室温で 40 分攪拌した。析出した固体をろ過し、エタノー ルおよびへキサンで洗浄し、2 を 1.231 g (2.94 mmol)、収率 67.8%で得た。

2: mp 312.5 $\sim$ 313.0°C,

4

IR (Nujol)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; 1736 (C=O), 1610, 1574 (芳 香環-CH), 1270 (C-N), 1086 (C-O), 750 (-NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, TMS, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ /ppm; 1.77 (6H, s), 2.92 (2H, d, J = 3.6 Hz), 4.68 (2H, t, J = 4.73 Hz), 7.56 (2H, t, J = 1.98 Hz), 7.84 (2H, t, J = 3.69 Hz), 8.45 (1H, d, J = 7.75 Hz), 8.54 (1H, d, J = 9.9 Hz), 8.58 (1H, d, J = 1.65 Hz), 8.93 (1H, d, J = 1.65 Hz), 12.72 (1H, s).

#### 3-2-3 エステル3の合成

30 mL 容二つ口ナスフラスコに 3-ブロモプロ パン酸メチル 1.00 mL (9.16 mmol) を入れ、窒 素置換した。2,3,3-トリメチルインドレニン 1.458 g (9.16 mmol) を加え、120℃で2.5 時間加熱 した。冷却後、水を加え、クロロホルム抽出し た。クロロホルム層を, 無水硫酸ナトリウムを 加えて乾燥し、ろ過後、溶媒を留去し、5(R= CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)を 1.433 g (5.44 mmol)得た。 ここで得た 5 (R =  $CH_2CH_2COOCH_3$ ) をすべて 50 mL 容二つ口ナスフラスコに入れ, 窒素置換 した。ピペリジン 0.54 mL (5.48 mmol), 3,5-ジ ニトロサリチルアルデヒド 1.437 g (5.44 mmol) およびメチルエチルケトン 40 mL を加え.3 時 間加熱還流し、さらに室温で 15 分攪拌した。析 出した固体をろ過後、エタノールで洗浄し、3を 0.893 g (2.04 mmol), 収率 37.5%で得た。再結晶 はヘキサンとアセトンの混合溶液より行った。

3 ∶ mp 229.5~230.0°C

IR (Nujol) v/cm<sup>-1</sup>; 1556, 1525 (芳香環-CH), 1377 (-OH), 1377 (C-N), 1178 (C-OH), 1091 (C-O).

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, TMS, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  /ppm ; 1.77 (6H, s), 3.01 (2H, t, J = 2.2 Hz), 3.98 (3H, s), 4.68 (2H, t, J = 4.73 Hz), 7.57 (2H, t, J = 1.98 Hz), 7.84 (2H, t, J = 2.54 Hz), 8.40 (1H, d, J = 7.92 Hz), 8.54 (1H, d, J = 9.9 Hz), 8.58 (1H, d, J = 1.65 Hz), 8.93 (1H, d, J = 1.65 Hz).

MS m/z 439 (M+1) , 366 (-CH\_2COOCH\_3), 158 (-C\_8H\_4O\_5N\_2).

#### 3-2-4 アルコール4の合成

100 mL 容ナスフラスコに、ヨウ化カリウム 8.402 g (56.1 mmol), アセトン 30 mL, 3-クロ ロ-1-プロパノール 2.36 mL (56.1 mmol) を入れ, 窒素下で2時間加熱還流した。冷却後,溶媒を 留去し,水を加え,エーテル抽出した。エーテル 層を,無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し,ろ 過後、溶媒を留去し、3-ヨード-1-プロパノール 2.225 g (12.0 mmol) を得た。ここで得た 3-ヨー ド-1-プロパノールをすべて 50 mL 容ナスフラス コに入れ, 窒素置換した。2,3,3-トリメチルイン ドレニン 1.904 g (11.96 mmol) を加え、120℃で 1時間加熱した。さらに、室温で10分攪拌した 後、エーテル、エタノールおよびアセトンで洗 浄し、減圧乾燥した。これに3 mol/dm<sup>3</sup>水酸化 ナトリウム水溶液 20 mL を加え, 30 分攪拌後, エーテル抽出した。エーテル層を飽和食塩水で 洗浄後, 溶媒を留去し, 5 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) を 2.287 g (7.80 mmol) 得た。ここで得た 5 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) をすべて 50 mL 容二つロナス フラスコに入れ, 窒素置換した。ピペリジン 0.65 mL (6.54 mmol), 3,5-ジニトロサリチルアルデヒ ド 1.370 g (6.46mmol) およびエタノール 40 mL を加え、30 分室温で攪拌した後、溶媒を留去し た。これに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、 ジクロロメタン抽出した。ジクロロメタン層を減 圧濃縮して得られた黒色粉末を、メタノールで洗 浄し, 茶色粉末 4 を 1.524 g (3.71 mmol), 収率 57.4%で得た。再結晶はアセトンとメタノールの

混合溶液より行った。

4∶mp 200.0℃

IR (Nujol) v/cm<sup>-1</sup>; 1556, 1525 (芳香環-CH), 1377 (-OH), 1259 (C-N), 1091 (C-O).

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, TMS, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  /ppm ; 1.77 (6H, s), 2.92 (2H, d, J = 3.63 Hz), 4.68 (2H, t, J = 4.73 Hz), 7.60 (2H, t, J = 4.51 Hz), 7.83 (2H, t, J = 4.51 Hz), 8.47 (1H, d, J = 7.75 Hz), 8.54 (1H, d, J = 9.41 Hz), 8.61 (1H, d, J = 7.75 Hz), 8.90 (1H,s).

MS m/z 411(M+1), 394(-OH),  $352(-(CH_2)_3-)$ , 158 (-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>).

3-3 光および熱反応

ベンゾスピロピランの MC 体は,両性イオン 構造をもつ。そこで,MC 体がより安定に存在す る,極性の大きいメチルスルホキシド (DMSO) 中で,光および熱反応を行った。また,紫外可 視スペクトルは,紫外可視分光光度計を用いて, 測定波長 250 ~ 700 nm,データ取り込み間隔1 nm,走査速度 400 nm/minで測定した。

3-3-1 スペクトル測定溶液の調製

ベンゾスピロピラン 1 (7.9 mg) を 25 mL 容 メスフラスコに入れ, DMSO を加えて溶解した。 そこからホールピペットで1 mL を取り出し, 別 の 25 mL 容メスフラスコを用いて 25 倍に希釈 し, スペクトル測定溶液を調製した。同様の手順 で, ベンゾスピロピラン 2 ~ 4 のスペクトル測 定溶液を調製した。調製に用いたベンゾスピロピ ラン 1 ~ 4 の質量およびスペクトル測定溶液の 濃度は表1に示す通りである。

#### 表1 スペクトル測定溶液の質量 (/mg) およびモル濃度 (/mol・dm<sup>-3</sup>)

ベンゾスピロピラン	質量	モル濃度
1	7.9	$3.5 \times 10^{-4}$
2	7.8	$3.0 \times 10^{-4}$
3	7.6	$2.8 \times 10^{-4}$
4	8.4	$3.3 \times 10^{-4}$

3-3-2 可視光線の取り出し方

光源としてキセノンランプを用い, 色ガラス フィルター (Y-47, IRA-25S), 干渉フィルター (KL-50), 溶液フィルター (水, パイレックスセル; 光路長 50 mm) を組み合わせて, 光源から可視光を, 単色光 (550 nm) として取り出した。

3-3-3 光反応

ベンゾスピロピラン 1 のスペクトル測定溶液 (表1)を,蓋付石英セル(光路長 10 mm)に入 れ,攪拌しながら,前項 3-3-2 に従って取り出し た可視光(550 nm)を 17 分間照射し, MC 体を SP 体に変換した。

ベンゾスピロピラン 1 と同様の手順で,ベン ゾスピロピラン 2 ~ 4 のスペクトル測定溶液に 可視光 (550 nm) を照射し, MC 体を SP 体に 変換した。照射時間は,紫外可視吸収スペクトル を測定しながら決定し,2 は 18 分間,3 は 17 分 間,4 は 20 分間とした(表2)。

#### 3-3-4 熱反応

紫外可視分光光度計の試料室内温度を25℃に 設定し、ベンゾスピロピラン1のスペクトル測 定溶液(表1)を入れた蓋付石英セル(光路長 10 mm)を恒温セルホルダに固定し、試料室に 取り付けた。25℃で吸光度が安定化するまでに必 要な時間は、紫外可視光度計に随時表示される吸 光度から、130分と決定した。その後、スペクト ル測定溶液が入ったセルを、紫外可視分光光度計 の試料室から取り出し、前項3-3-3の手順で可視 光を照射した。可視光照射後、直ちにスペクトル 測定溶液の入ったセルを、紫外可視分光光度計 の試料室に戻し、MC体の吸収極大波長λmaxの 経時変化を3600秒間追跡した。

ベンゾスピロピラン 2 ~ 4 のスペクトル測定 溶液について、ベンゾスピロピラン 1 のスペク トル測定溶液と同様の手順で、25℃における SP 体 から MC 体へ戻る熱異性化反応の経時変化を 追跡した。

さらに、ベンゾスピロピラン  $1 \sim 4$  のスペク トル測定溶液について、25℃における測定と同様 の手順で、温度 20℃、30℃、35℃および40℃に おける SP 体から MC 体へ戻る熱異性化反応の 経時変化を追跡した。可視光(550 nm)の照射 温度と照射時間は表2に示す通りである。

ベンゾスピロピラン	20°C	25℃	30°C	35℃	40°C
1	18	17	17	15	13
2	20	18	18	17	15
3	18	17	17	15	15
4	23	20	20	20	17

表2 可視光の照射温度と照射時間 (/min)

#### 4 結果および考察

4-1 合成

2.3.3-トリメチルインドレニンを共通の出発物 として3段階で、逆フォトクロミズムを示す4種 のジニトロインドリノベンゾスピロピランを合成 した(図4)。合成収率は、メチル体1が58%、 カルボン酸2が68%. エステル3が38%および アルコール4が57%であった。このことは、本 合成法が、インドリン環窒素上に種々の置換基を もつベンゾスピロピランの簡便で応用範囲の広い 合成法であることを示している。

#### 4-2 光反応

ベンゾスピロピラン 1~4のスペクトル測定 溶液(表1)に、550 nm の可視光を照射した。 光照射後、紫外可視吸収スペクトルを測定し、吸 収極大波長および吸光度を得た。さらに、吸光度 より、ランベルト-ベールの法則を用いてモル吸 光係数を決定した。得られたベンゾスピロピラン 1~4の吸収極大波長.吸光度およびモル吸光係. 数は表3に示す通りである。

およて	ドモル吸光係数	(/mol <sup>-1</sup>	$\cdot dm^3 \cdot cm^{-1}$ )
スピロベンゾピラン	吸収極大波長	吸光度	モル吸光係数
1	527	0.83	$2.4 \times 10^{4}$
2	527	1.00	$3.4 \times 10^4$
3	529	0.93	$3.3 \times 10^{4}$
4	536	0.93	$2.9 \times 10^{4}$

# 表3 吸収極大波長 (/nm). 吸光度

#### 4-3 熱反応

ベンゾスピロピラン  $1 \sim 4$ の <sup>1</sup>H NMR スペク トルを DMSO-d<sub>6</sub> 中で測定したところ、インド リン環の同一炭素に結合した2本のメチル水素の ピークは、化学シフト値 1.77 ppmにシングレッ ト (6H, s) として観測された。

ベンゾスピロピランの MC 体は平面構造をも つため、2本のメチル基は構造上等価な環境にあ る。一方. SP 体は平面構造をもたないため. 2 本のメチル水素は構造上非等価な環境にある。こ のことより、DMSO 中に SP 体が存在する場合 は、2本のメチル基のピークは2本の異なる化学 シフト値をもつシングレット(3H.s)として別々 に観測されるはずである。従って、<sup>1</sup>H NMR ス ペクトルの測定結果より、ベンゾスピロピラン1 ~ 4 は、DMSO 中で、すべて MC 体として存在 していることが判った。

そこで、ベンゾスピロピラン1~4について、 DMSO 中, 可視光を照射した後, MC 体の吸収 極大波長における吸光度の経時変化を、20℃、 25℃, 30℃, 35℃ および 40℃で追跡した。

各温度について、反応時間 t(秒)を横軸に、 測定値から求めた値-ln(A<sub>∞</sub>-A<sub>t</sub>)を縦軸に取 りプロットしたところ、図 5-1 ~ 図 5-4 に示す ように、いずれもよい直線性を示した。ここで、 A。は無限秒後(すなわち可視光照射前の MC 体), A<sub>t</sub> は t 秒後の吸光度である。このことから スピロピラン1~4の熱異性化反応は一次反応 であるといえる。



図5-1 メチル体1の一次反応式プロット



ベンゾスピロピラン  $1 \sim 4$  について,図 5-1 ~ 図 5-4 の各温度(20℃,25℃,30℃,35℃および40℃)における直線の傾きから,各温度における反応速度定数 k (秒<sup>-1</sup>)を求めた。得られたベンゾスピロピランの反応速度定数は,表4に示す通りである。

表4 熱反応の反応速度定数 (/10<sup>-5</sup>s<sup>-1</sup>)

ベンゾスピロ	反応速度定数				
ピラン	20°C	25℃	30°C	35℃	40°C
1	1.16	2.97	3.76	7.07	13.2
2	2.19	3.49	6.72	13.1	26.3
3	2.31	3.44	5.87	9.66	15.7
4	1.77	3.58	7.12	13.6	25.5

ベンゾスピロピラン  $1 \sim 4$  について,反応温 度の逆数  $(T^{-1}/K^{-1})$ を横軸に,反応速度定数  $(k/s^{-1})$  から求めた値  $(-\ln k)$  を縦軸にプロットし たところ,図6に示すように、いずれもよい直線 性を示した。直線の傾きから,アレニウスの式を 用いて,ベンゾスピロピラン  $1 \sim 4$ の活性化エ ネルギーを得た (表5)。



図6 スピロベンゾピラン1~4のアレニウスプロット

表5 熱反応の活性化エネルギー(/kJ・mol<sup>-1</sup>)

ベンゾスピロピラン	活性化エネルギー
1	93.6
2	96.0
3	74.7
4	101.1

以上より, ベンゾスピロピラン 1 ~ 4 の熱異 性化反応の活性化エネルギーは, アルコール 4 >カルボン酸 2 >メチル体 1 >エステル 3 であ ることが判った。活性化エネルギーは, SP 体と, ピラン環が開環する際の遷移状態との間のエネル ギー差であり, SP 体が MC 体に異性化するため に必要なエネルギーである。そこで, SP 体と遷 移状態のエネルギーおよび両者の差である活性化 エネルギーを, 分子内相互作用能力をもたないメ チル体 1 を基準として比較, 考察した。

カルボン酸2のSP体は、窒素上の置換基であ るカルボキシ基の水素原子が、インドリン環の窒 素原子およびベンゾピラン環の酸素原子と水素結 合を形成することによって安定化し、メチル体1 の SP 体より、低いエネルギーをもつと考えられ る。また、カルボキシ基は酸性基で、カルボキシ 基の水素原子は水素イオンとして解離する性質を もつ。従って、カルボン酸2の遷移状態は、カ ルボキシ基の水素原子とビラン環開裂によって生 じる酸素陰イオンとの間の静電引力により安定化 し、メチル体1の遷移状態より低いエネルギー をもつと考えられる。一方. カルボン酸2とメ チル体1の活性化エネルギーの関係は、カルボ ン酸2>メチル体1である(表5)。従って、カ ルボン酸2において、カルボキシ基による安定 化への寄与は、遷移状態より SP 体の方が大きい と考えられる (図 7-1)。



#### 図7-1 カルボン酸2のSP体と遷移状態

アルコール 4 の SP 体は, 窒素上の置換基で あるヒドロキシ基の水素原子が, カルボン酸 2 の SP 体におけるカルボキシ基の水素原子と同様 に, インドリン環の窒素原子およびベンゾピラン 環の酸素原子と水素結合を形成することによって 安定化し, メチル体 1 の SP 体より低いエネル ギーをもつと考えられる。アルコール 4 の遷移 状態は、ヒドロキシ基の水素原子とベンゾビラン 環の酸素原子との間で水素結合を形成することに よって安定化し、メチル体 1 の遷移状態より低 いエネルギーをもつと考えられる。また、アルコー ル 4 とメチル体 1 の活性化エネルギーの関係は、 アルコール 4 >メチル体 1 である(表5)。従っ て、アルコール 4 において、ヒドロキシ基によ る安定化への寄与は、遷移状態より SP 体の方が 大きいと考えられる(図7-2)。

一方,活性化エネルギーはアルコール 4 >カ ルボン酸 2 である(表5)。これは、カルボン酸 2 の開環反応における遷移状態では、C-O 結合 の切断によって生じるフェノラートアニオンと、 ヒドロキシ基の水素原子より酸としての性質が大 きいカルボキシ基の水素原子間で強い相互作用が 働き、負電荷が非局在化するため、大きく安定化 している。しかし、アルコール 4 の遷移状態では、 このような負電荷の非局在化による安定化は小さ い。従って、アルコール 4 はカルボン酸 2 より 大きい活性化エネルギーをもつと考えることがで きる(図 7-1 および 図 7-2 の遷移状態)。



エステル3のSP体は、メチル体1のSP体と 同様に、分子内相互作用による窒素上の置換基に よる安定化への寄与はないと考えられる。一方、 エステル3とメチル体1の活性化エネルギーの 関係は、メチル体1>エステル3である(表5)。 これは、エステル3の遷移状態は、カルボニル 基の酸素原子とインドリン環の正電荷との間に静 電引力が働くことにより安定性が増すため、メチ ル体1の遷移状態より低いエネルギーをもつこ とによると考えられる。(図7-3)



図7-3 エステル3のSP体と遷移状態

#### 5 結論

熱に安定な MC 体をもち, 逆フォトクロミズ ムを示す4種のジニトロインドリノベンゾスピロ ピラン1~4を合成した (図4)。

さらに、ベンゾスピロピラン1~4について、 熱および光反応を行い、SP 体から MC 体への熱 異性化反応の反応速度定数(表4)および活性化 エネルギー(表5)を決定した。SP 体から MC 体への熱異性化反応の活性化エネルギーは、アル コール4>カルボン酸2>メチル体1>エステ ル3であり、インドリン環窒素上置換基の分子 内相互作用能力が、活性化エネルギーに影響を与 えることが判った。置換基の分子内相互作用能力 が SP 体と遷移状態の安定化へ及ぼす影響を考慮 すると、SP 体から MC 体への熱異性化の反応経 路に伴うエネルギー変化は、図8のように表すこ とができる。



図8 反応経路とエネルギー

## 文献

- Z. Shi, P. Peng, D. Strohecker, and Y. Liao, Long-Lived Photoacid Based upon a Photochromic Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14699-14703.
- 2) Z. Tian, W. Wu, W. Wan, and A. D. Q. Li, Photoswitching-Induced Frequency-Locked Donor-Acceptor Fluorescence Double Modulations Identify the Target Analyte in Complex Environments. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 16092-16100.
- 3) H. Dürr, "General Introduction," in "Photochromism: Molecules and Systems," ed. by H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990), Chap. 1, pp. 1-14.
- Y. Yokoyama, Fulgides for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 100, 1717-1739 (2000).
- 5) M. Irie, Diarylethenes for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 1685-1716 (2000).
- 6) "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds," ed. by J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, Plenum Press., New York (1999), Vols. 1 and 2.
- 7) R. C. Bertelson, "Photochromic Processes Involving Heterolytic Cleavage," in "Photochromism," ed. by G. H. Brown, Wiley-Interscience, New York (1971), pp. 45-431.
- 8) N. Y. C. Chu, "4n+2 Systems: Spirooxazines," in "Photochromism: Molecules and Systems," ed by Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990), Chap. 10, pp. 493-509.
- 9) G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 100, 1741-1753 (2000).
- 10) C. F. Koelsch and W. R. Workman, Some Thermochromic Spirans. J. Am. Chem., Soc., 74, 6288-6289 (1952).
- I. Willner, R. Blonder, and A. Dagan, Application of Photoisomerizable Antigenic Monolayer Electrodes as Reversible Amperometric Immunosensors. J. Am. Chem. Soc., 1994,

*116*, 9365-9366.

(受付 2012.3.19 受理 2012.5.24)