1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-ベンゾピラン]-6'- カルボン酸, および類似化合物の逆ホトクロミズム^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 18 日 受理)

清水 勇・小門 宏・井上 英一^{*3}

1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-ベンゾピラン]の誘導体-6'-オキシ, -7'-オキシ, -8'-オキシ, -6'-カルボキシ, および -8'-カルボキシ化合物は, いずれも有機溶媒中, 酸 (ルイス酸, プレンスター酸) を添加すると塩形の発色種を生成する。この発色種は, 可視光, および紫外光照射で消色し, 光照射を止めると再び元の発色種に戻る, いわゆる“逆ホトクロミズム”を示す。上記の5種類のホトスピラン化合物の塩に関して発色過程 (酸との反応過程), 発色種の光消色過程, および暗発色過程に関して, 光消色効率, 暗消色速度など観察した。また, 暗発色過程の動力学的解析結果から, 光消色されて生成した無色種と, 酸添加前の無色種とは同一物質ではなかろうと思われた。これら逆ホトクロミズムを示す系は, 可視部に光感度をもつ, 光発消色記録材料として, その応用用途が広いものと期待される。

1 緒 言

1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-ベンゾピラン] (I), およびその誘導体がホトクロミズム¹⁾, または逆ホトクロミズム²⁾を示すことは多く報告されている。また, 1,3,3-トリメチルスピロ-6'-ニトロ-[インドリン-2,2'-ベンゾピラン] (II) は, アセトン溶媒中でマロン酸のようなプレンスター酸, または塩化第二スズのようなルイス酸を添加すると黄色の発色種 (C) を形成する。この発色種 (C) は塩構造であると考えられるが, 可視光, または紫外光照射すると無色種に変化する。光照射を止めると, 徐々に元の (C) に変化する, いわゆる逆ホトクロミズムを示す³⁾。ただし, 化合物 (II) では, アセトン, メチルエチルケトン溶媒中でのみ逆ホトクロミズムが観察され, アルコール類では, 光消色

された無色種が元の発色種 (C) に変化することが認められなかった。

図1に示す5種のホトスピラン化合物 (III)~(VII) は酸添加により, 各種有機溶媒中で逆ホトクロミズムを示す。各誘導体により, 光消色反応の量子収率, 発色速度がそれぞれ異なり, また, 同一物質系でも溶媒により, 発色速度が変化する。

このような逆ホトクロミズムを示す物質は, 光記録材料として特に記録, 再生を繰返えすことのできる感光材料として興味を持たれ, 光消色効率, 発色速度に影響する諸因子を検討し, さらに逆ホトクロミズム過程を考察した。

2 実 験

発色速度は, 日立-パーキンエルマー分光光度計 (139) の試料室部分に恒温槽より一定温度の水を循環し, 発色種 (C) の可視部吸収極大波長の光学密度 (D_d) を光照射前 (D_{d0}), 光照射を止めた時より t 分後の (D_{dt}) を自動記録計で記録した。発色速度の速い化合物の光消色反応の量子収率は, 低温 (-50°C 以下) にて暗発色速度を無視し得るほど遅い状態で, 光照射前後の可視部吸収極大波長の光学密度の変化から測定した。光量はトリオキサライト鉄カリウム塩を活量計として測定した。

3 結果および検討

3-1 ホトスピラン (III)~(VII) の吸収スペクトルおよびその光化学変化

ホトスピラン (I) に R として -I 効果の強い置換基, 例えばハロゲン, $-\text{NO}_2$ などを置換したホトスピランは有機溶媒中で紫外部に吸収帯をもち, 可視部の吸収帯は加熱 (サーモクロミズム) または紫外線照射 (ホトクロミズム) で現われるのに対し, ホトスピラン (IV), (V), (VI) などのような化合物では, エタノール溶液中で室温 (23°C) で可視部に強い吸収帯をもち, それぞれの溶液は橙色~赤色の着色を示した。(III), (VII) 以外の化合物は無極性溶媒に溶解せず, (V) はメタノールのような極性溶媒から, ベンゼンのような無極性溶媒まで溶解するが, 溶媒の極性が低くなるに従って, 可視部の吸収強度が減少する⁴⁾。各種ホトスピランのエタノール溶液の吸収スペクトルを図2に示す。また, ホトスピラン (IV) は, 極性溶媒中, 光照射すると可射部の吸収帯が消失

4) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 日化, 89, 755 (1968)。

図 1 1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-ベンゾピラン] (I) と各種誘導体と無色 (A), 発色種 (B), (C)
R: (I), (II): -6'- NO_2 , (III): -6'- COOH , (IV): -8'- COOH ,
(V): -6'- OH , (VI): -7'- OH , (VII): -8'- OH

*1 この報文を「光発消色記録材料に関する研究(第8報)」とする。

*2 前報 (第7報), 井上英一, 小門 宏, 清水 勇, 吉田兼紀, 小林 肇, 中沢允伸, 工化, 72, 166 (1969)。

*3 Eiichi INOUE, Hiroshi KOKADO, Isamu SHIMIZU 東京工業大学印工学研究施設: 東京都目黒区大岡山。

1) Ernst Fischer, *Fortschr. chem. Forsch.*, Bd. 7/3, 605 (1967)。

2) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 日化, 88, 1127 (1967)。

3) Isamu Shimizu, Hiroshi Kokado, Eiichi Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中。

図 2 (III)~(VII) エタノール溶液の吸収スペクトル (23°C)

し、紫外部の吸収帯が増加する。光照射を止めると、徐々に元の状態に戻る。この可逆的な色変化現象は、無色のスピラン構造と有色のメロシアニン色素構造の間の光による変化と考えられる。

3.2 ホトスピラン (III)~(VII) に対する酸添加の効果

(III)~(VII)のエタノール溶液にマロン酸を添加すると、それぞれ可視部、近紫外部の吸収スペクトル変化が認められた。酸添加による吸収スペクトル変化を図3に示す。(IV)では、酸添加瞬時に吸収スペクトル変化は平衡状態に達した。無色溶液の(III),

図 3 (III), (IV) エタノール溶液にマロン酸添加による吸収スペクトル変化

No.	ホトスピラン (mol/l)	マロン酸 (mol/l)
1	(IV)	0
2		1.03×10^{-3}
3		9.27×10^{-2}
4	(III)	0
5		4.12×10^{-3}

(VII)では、酸添加後徐々に紫外部の吸収帯が減少し、可視部に新しい吸収帯が現われた。これらの反応は、室温にて2日間放置すると平衡状態に達した。酸添加量による吸収スペクトル変化で、(III), (IV), (VII)はいずれも等吸収点を示し、酸添加による発色種(B),あるいは無色種(A)とそれぞれの生成物発色種(C)とが平衡状態で存在することが予想される。(V), (VI)では、酸添加直後に(B)の可視部吸収帯が変化し、さらに徐々に(C)の可視部の吸収帯が増加し、等吸収点は認められなかった。エタノール溶媒中では(B)と(A)が熱平衡状態で存在し、酸添加により(1), (2)両反応過程が起きることと思われる。(1)の反応は速

く、(2)は遅い。(1), (2)式の反応の平衡定数をエタノール溶媒中ホトスピランにマロン酸を添加する系について室温 (23°C) にて次に示す分光光度計による方法でもとめた。すなわち、ホトスピラン(IV)では、ホトスピラン溶液にマロン酸添加したときの吸収スペクトル変化より、(1)式で示される(B)と(C)との平衡と思われるので、平衡定数(K)は

$$K = \frac{[C]}{[B][\text{酸}]} \quad (3)$$

$$[B] + [C] = k \text{ (定数)} \quad (4)$$

$[B] \ll [\text{酸}]$ の条件を満足する測定では

$$K = \frac{1}{[\text{酸}]} \left\{ \frac{k}{[B]} - 1 \right\} \quad (5)$$

(図3)で示したように波長(λ ; 540 mμ)では(C)の吸収はないので(B)の λ における分子吸光係数を ϵ_λ とすると(5)式は酸添加前後の光学密度 $[D_1]$, $[D_2]$ を用いて(5)'式とかけける。

$$K = \frac{1}{[\text{酸}]} \left\{ \frac{\epsilon_\lambda \cdot k \cdot l}{[D_2]} - 1 \right\} = \frac{1}{[\text{酸}]} \left\{ \frac{[D_1]}{[D_2]} - 1 \right\} \quad (5)'$$

ただし $[]$ は濃度(mol/l), l は測定容器光路(cm)を示す。各酸濃度におけるKの値はよい一致を示した。

また、ホトスピラン(III), (VII)では、エタノール中酸添加による反応は(2)式に従うと思われる。平衡定数(K)は次のようにもとめた。(2)式反応の平衡状態で(K)は(6)式となり、

$$K = \frac{[C]}{[A][\text{酸}]} \quad (6)$$

$$[A] + [C] = k \text{ (定数)} \quad (7)$$

$k \ll [\text{酸}]$ では、

(6), (7)式より

$$\frac{1}{[\text{酸}]} = K \frac{k}{[C]} - K \quad (8)$$

濃度 k (mol/l)のホトスピラン溶液に、それぞれ酸添加量を変えた溶液における平衡状態での(C)の可視部吸収極大波長の光学密度(D_λ)を l ; 1 cmの容器で測定した。(8)式は(8)'とも書ける。

$$\frac{1}{[\text{酸}]} = K \epsilon_\lambda k \frac{1}{D_\lambda} - K \quad (8)'$$

(III), (VII)に関し、 $[\text{酸}]^{-1} - D_\lambda^{-1}$ の関係を図4に示す。いずれもよい直線性を示し、縦軸切片より(K), 勾配より(C)の吸収極大波長(λ)の分子吸光係数(ϵ_λ)がもとまる。それぞれの結果を表1に示した。

(IV)を除く4種のホトスピランのエチルエーテル溶液に、ルイス酸(SnCl_4)添加により、黄〜橙色の沈殿を生成した。この析出

図 4 $1/[\text{酸}] - 1/D_\lambda$ プロット(a): ホトスピラン(III) } マロン酸エタノール溶液
(b): " (VII)表 1 ホトスピラン-マロン酸エタノール溶液の (C) の
可視部吸収極大波長 (λ) とその分子吸光係数 (ϵ_λ),
および平衡定数 (K)
室温 (23°C)

ホトス ピラン	$\lambda_{m\mu}$	$\epsilon_\lambda \times 10^{-4}$	K
(III)	426	1.6	225
(IV)	437	2.7	700
(V)	478	—	—
(VI)	508	—	—
(VII)	423	1.7	715

物のエタノール溶液の吸収スペクトルは図3の曲線 (C) と一致した。すなわち、(C) の吸収は酸の影響を受けず、ルイス酸、ブレンスター酸でも、同じ吸収スペクトルを示すことがわかった。

発色種 (C) の可視部吸収帯は溶媒により変化し、溶媒の誘電率が高くなるほどレッドシフトする傾向を示した。(III) と SnCl_4 による (C) の各種溶媒中での吸収スペクトルを図5に示す。(II) の光発色種 (B) の可視部吸収帯は、溶媒の極性が高くなる

図 5 (III) の (C) 状態の吸収スペクトルの溶媒効果

1: アセトン, 2: エタノール, 3: メタノール

は溶媒分子と水素結合などの相互作用を受けやすいツビッターイオン構造であるのに反し、(C) は酸と塩を形成した (B) とは異なった構造をもつことが予想される。

3・3 発色種 (C) の光消色反応過程

(III)~(VII) と酸からなる発色種 (C) は、いずれも可視、または近紫外光照射で可視部の吸収帯が消失する。光照射を止めると徐々に元の発色状態に変化する。(III) とマロン酸による (C) は光消色後の暗発色速度が遅く、光消色の量子収率 (ϕ) を室温にて測定できた。この系でエタノール溶液での光消色反応の量子収率 (ϕ) を可視光、近紫外光 (4358 Å), および近紫外光 (3650 Å, 2537 Å) について表2に示す。発色種 (C) の消色の量子収率は、可視光 (4358 Å), および近紫外光 (3650 Å, 2537 Å) い

表 2 (III)-マロン酸エタノール溶液の (C) の光消色反応の量子収率 (ϕ) ϵ_λ : 測定波長 ($\lambda_{m\mu}$) の分子吸光係数	
励起光波長 (Å)	$\epsilon_{444} \times \phi$
4358	1.1×10^4
3650	1.1×10^4
2537	1.1×10^4

ずれも同一値を示した。これは (II) とマロン酸による発色種 (C) が紫外線照射で消失すると同時に、無色種 (A) が紫外線で (B) または (C) に変化することにより、可視光照射と紫外光照射による量子収率の照射光量による変化が見られたのと同じで、無色種は紫外線照射により、発色しないためと考えられる。

また、(III) とマロン酸系の各種溶媒中での発色種 (C) の光消色反応の量子収率を表3に示す。各種溶媒中での (C) の可視部の吸収極大波長の分子吸光係数 (ϵ_λ) が一定とすれば、光消色の量子収率 (ϕ) は溶媒の影響を受けないものと思われる。

表 3 (III)-マロン酸系の (C) の光消色反応の量子収率
(ϕ) の溶媒効果

ϵ_λ : 測定波長 ($\lambda_{m\mu}$) の分子吸光係数, 励起光 3650 Å		
溶 媒	$\lambda_{m\mu}$	$\epsilon_\lambda \phi \times 10^{-4}$
メタノール	412	1.4 (1.5)
エタノール	444	1.1 (1.3)
プロピルアルコール	422.5	1.5
ブタノール	425	1.4
アセトン	408	1.5

注) () 内は吸収極大波長での値に換算した値を示す。

他のホトスピラン (IV)~(VII) と酸による発色種 (C) も可視、紫外光照射で消色するが、いずれも暗発色反応が速く、光消色反応の量子収率 (ϕ) は、低温 (約 -70°C) で暗発色の遅い状態で測定した。結果を表4に示す。(VII) は前述したように、有機溶媒中 (B) 状態が熱的に安定な構造で、酸添加するとただちに (B) は (C) に変化した。 (B), (C) の可視部着色の可視部による光消色効率はエタノール溶液で $\epsilon \cdot \phi$ が (C) において (B) より 5.3 倍も大きい。これはホトスピラン (II) の (B), (C) でも、(C) の消色効率が圧倒的に高いことと同様の現象である。他のスピランの (C) も表4で示されるように、(B) の消色反応が見られなかったのに反し (C) の消色効率は比較的高い値を示した。

表 4 各種ホトスピランの (C) の光消色効率

溶媒: エタノール, 測定波長 $\lambda_{\text{Å}}$

ホトス ピラン	$\lambda (\text{Å})$	$\phi \epsilon_\lambda$	
		励起光 4358 Å	励起光 3650 Å
II	4050	8.0×10^3	
III	4440	1.1×10^4	1.1×10^4
IV	4130	9.0×10^3	
V	4650		9.7×10^2
VI	4820	9.0×10^2	
VII	4000	9.3×10^2	4.2×10^2

これらの実験結果から、光消色効率はメロシアン色素形発色種 (B) より、塩構造 (C) 発色種の方が高いという一般性があるものと思われる。

3.4 暗発色反応過程

ホトスピラン (Ⅲ)～(Ⅶ) の酸添加による発色種 (C) はいずれも、照射により消色し、照射を止めると徐々に元の発色状態 (C) に戻る。その暗発色速度はホトスピランの種類、溶媒により著しく異なるが、いずれの場合も 1 次反応過程であった。すなわち、暗発色反応速度 $d(C)/dt$ は光消色された濃度 $[(C)_{\infty} - (C)]$ に比例する (9) 式に従う。ただし $(C)_{\infty}$ は平衡状態濃度、 k は

$$\frac{d(C)}{dt} = k[(C)_{\infty} - (C)] \quad (9)$$

反応速度定数を表わす。(Ⅲ) とマロン酸系のエタノール溶液に関して、発色種 (C) の暗発色速度をマロン酸添加量を変えて測定すると、いずれも 1 次反応過程を示すが、マロン酸添加量が増すと発色速度定数 (k) は小さくなり、発色速度は遅くなった。36.5°C の k の添加量による変化を図 6 に示す。各組成系での反応速度の温度依存性、すなわち、アレニウスプロットを図 7 に

図 6 暗発色速度の添加マロン酸濃度依存性
(Ⅲ), マロン酸エタノール系 36.5°C

図 7 (Ⅲ), マロン酸エタノール溶液 (C) の暗発色速度

No.	マロン酸 (mol/l)
1	7.31×10^{-4}
2	3.70×10^{-3}
3	7.31×10^{-3}
4	1.03×10^{-2}
5	7.31×10^{-2}

図 8 暗発色過程のアレニウスプロット

ホトスピラン	マロン酸 (mol/l)	ホトスピラン	マロン酸 (mol/l)
1 (Ⅲ)	1.03×10^{-2}	2 (Ⅲ)	5.20×10^{-3}
3 (Ⅳ)	4.64×10^{-2}	4 (Ⅳ)	9.10×10^{-4}
5 (Ⅴ)	1.03×10^{-3}	7 (Ⅵ)	1.30×10^{-3}
6 (Ⅶ)	1.03×10^{-3}		

示す。いずれも直線性を示し、その勾配すなわち、無色種から発色種 (C) に変化するのに必要な活性化エネルギー $-AE$ は 27.5 kcal/mol とほぼ一定で変化しない。また、各種スピラン類とマロン酸系のエタノール、およびアセトン溶液の暗発色速度に関するアレニウスプロットを図 8 に示す。ホトスピランの種類、溶媒および組成により、暗消色反応速度は著しく変化する。ただ、ここで各ホトスピラン類は、それぞれの組成溶液ではほぼ一定の活性化エネルギーを示した。各ホトスピラン類の暗消色反応に関する結果を表 5 に示す。これらの結果から (C) の発色反応過程は、

表 5 暗発色反応の活性化エネルギー

ホトスピラン	暗発色反応活性化エネルギー (kcal/mol)	
	アセトン溶液	エタノール溶液
(Ⅲ)	27.0	27.5
(Ⅳ)	28.0	26.0
(Ⅴ)		30.0
(Ⅶ)	18.5	21.0

酸添加量を変化しても、反応次数が 1 次であること、酸添加量が増加すると反応速度定数 (k) が小さくなることなどから、無色種 (A) と酸とによる前述 (2) 式の 2 分子反応で暗発色過程が進行するのではなく、光消色された無色状態は (A) と異なった (A') 状態となり、(A') が 1 次反応過程で発色種 (C) になるものと考えられる。すなわち、(C) の逆ホトクロミズム変化は

- (A) または (B) と酸による (C) の生成過程

- 光消色過程

- 暗発色過程

による可逆の色変化過程と思われるが、(A') および (C) の構造を決定するまでに至っていない。

4 結 論

1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-ベンゾピラン](I)の各種誘導体のうち、(III)~(VII)は酸添加により発色、または変色し、発色種(C)を生成し、(C)は可視、または近紫外光照射で消色し、光照射を止めると徐々に元に戻る“逆ホトクロミズム”を示すことを見いだしたが、この発色種(C)はホトスピランの種類(置換基効果)により、黄色から赤色までの各色を得ることができた。また、光消色効率、暗発色速度など、光発消色過

程の効率、および速度をも、ホトスピランの種類、溶媒、温度などの選択で、比較的広い範囲で選ぶことができることがわかった。このような系を利用すると、可視部に光感度をもち、可視光で直接色変化を示すポジ画像をうる感光材料として用いることが可能であり、色調をそれぞれ選び組合せたもので、全可視部に感度をもつポジカラー感光材料として用いることも可能となろう。さらに、光消色した状態は、暗発色反応により元の状態に戻ることから、さらに多くの用途が考えられる。

1-ドデセンへの塩化水素と臭化水素の光付加^{*1}

(昭和43年8月1日受理)

小方 芳郎^{*2}・磯部 淳^{*3}・伊沢 康司^{*2}

1-ドデセンに対する塩化水素と臭化水素の光付加反応を種々の溶媒中で行ない、その生成物組成と収率におよぼす反応条件の効果を研究した。1-ドデセン自体やシクロヘキサンのような非極性溶媒中では、塩化水素の光付加は非常に遅く、その付加生成物の組成は70%がマルコウニコフの規則にしたがう生成物(塩化2-ドデシル)、30%がマルコウニコフの規則に反する生成物(塩化1-ドデシル)である。これに対し、クロロホルムやイソプロピルアルコールのような極性溶媒中では光誘発反応も暗所反応もともに主生成物として塩化2-ドデシルを与える。極性溶媒中と非極性溶媒中での光付加反応の収率の比は5~10である。また、極性溶媒中の光付加と暗所付加の収率の比は2~3である。一方、1-ドデセンへの臭化水素の光付加では、生成物の95%が臭化1-ドデシルで、4%が臭化2-ドデシルである。これらの反応はラジカル的とイオンの両径路を含むと思われる、その機構について考察する。

1 緒 言

オレフィン類への、ハロゲン化水素の付加については、著名なMarkownikoffの法則があり、これは一般に正常付加と呼ばれる¹⁾。すなわち、 α -オレフィンでは、次式の反応がみられる。

これに対して、酸素や過酸化物の存在下では、Markownikoffの法則に反する異常生成物が生じ、過酸化物効果と呼ばれることはよく知られている²⁾。

前者はイオン付加、後者はラジカル付加によると説明されている。

異常付加生成物(2)は、臭化水素の場合によくみられ、そのラジカル源として過酸化物を用いるほか、光を用いることもできる³⁾。例えば、Vaughanらは臭化水素の異常付加が、光照射により効果的に行なわれることを報告している^{3b)}。その光源波長は、2800 Å以下が有効であり、周知のような次式の機構によるとさ

れている。

この反応には光で分解する物質、例えばアルデヒド、ケトン、金属アルキルなどが増感剤として利用できる。

一方、塩化水素のオレフィンへの付加は臭化水素ほど容易ではない。例えば、気相中、光照射下に塩化水素のエチレンへの付加で、塩化エチルが得られるが、その収率は明らかでない⁴⁾。また気相中過酸化物触媒によるオレフィンへの塩化水素付加も可能であり、エチレンからは塩化エチルが生成するが、プロピレンからは塩化*n*-プロピルと塩化イソプロピルがごく少量生成するだけである^{4,5)}。また過酸化ベンゾイル存在下で、*t*-ブチルエチレンへの塩化水素付加は、選択率で異常付加物25%で、正常付加物が75%であるといわれる⁶⁾。このように塩化水素の付加が困難で、

- 3) a) 小方芳郎, 伊沢康司, “光有機反応”, 朝倉書店(1966) p. 44; b) W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. W. Evans, *J. Org. Chem.*, **7**, 477 (1942); c) P. I. Abell, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1346 (1966); d) L. H. Gale, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4661 (1966); e) P. I. Abell, L. H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 916 (1962); f) M. C. R. Symons, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1566 (1963); g) P. I. Abell, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2214 (1964).
- 4) J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2767 (1948).
- 5) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5392 (1954).
- 6) G. G. Ecke, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1511 (1950).

*1 報告番号 1055.

*2 Yoshiro OGATA, Yasuji IZAWA 名古屋大学工学部応用化学教室: 名古屋市千種区不老町.

*3 Jun ISOBE 竹本油脂株式会社研究開発部: 愛知県蒲郡市港町.

1) V. V. Markownikoff, *Ann*, **153**, 256 (1870); 例えば, 小方芳郎, “有機反応論”, 丸善 (1962) p. 418.

2) M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2468 (1933).