— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (2), p. 221~229)

© 1988 The Chemical Society of Japan

2,7-位に *t*-ブチル基をもつ 10b, 10c-ジヒドロピレン類の ホトクロミズム

(1987年7月16日受理)

村上 慎一・筒井 哲夫・斎藤 省吾*・大和 武彦**・田代 昌士***

2,7-位に *t*-ブチル基をもつ 10b, 10c-ジヒドロピレンにさまざまな置換基を導入し, 紫外可視吸収スペクトル, 熱着色反応速度定数, 光消色反応量子収率, および劣化反応について評価を行なった。この置換基効果を, ジヒドロピレンの分子内部の 10b, 10c-位の効果, 共役環の部分の 4, 5, 9, 10-位の効果, および 2, 7-位の *t*-ブチル基の効果という三つに分けて検討した。その結果, (1) 10b, 10c-位に大きな置換基を導入すると, 熱着色反応速度が増大し光消色反応量子収率が減少する, (2) 4-位にニトロ基やアセチル基のような電子求引基を導入すると, 熱着色反応速度はほとんど変化せず光消色反応量子収率が増大する, (3) 2, 7-位の *t*-ブチル基は光消色反応量子収率を大きく減少させ, しかも酸素による劣化も引き起こす, ということを示した。

1 緒 言

最近, 情報の超高密度記憶への応用の期待から有機化合物のホトクロミズムに興味が集まっている¹⁾。ホトクロミック化合物で, 数万回におよぶ着色, 消色のくり返しに耐える耐久性, 高い光感度(光反応量子収率), 熱的な逆反応の制御などが実現するならば, 有機化合物を用いた超高密度記憶材料が現実のものとなると期待される。そのためには, 多くのホトクロミック化合物について, その光反応の量子収率, 熱反応の速度, 耐久性の低下をもたらす副反応の有無について詳細な評価を行なうことを通して, より優れたホトクロミック化合物を設計し, つくり上げることが重要である。

これまで, スピロピラン類をはじめとして, アゾベンゼン類, アントラセン二量体, *N*-サリチリデンアニリン類など多くのホトクロミック化合物についての研究が報告されてきた²⁾³⁾。最近では, フルギド類⁴⁾⁵⁾, 1,2-ジアリールエテン類⁶⁾などくり返し耐久性にすぐれた電子環状反応を示す化合物に注目が集まってい

る。このような電子環状反応を示す化合物のうち, 著者らは 10b, 10c-ジヒドロピレン類に注目した⁷⁾⁹⁾。10b, 10c-ジヒドロピレン類のホトクロミズムは1960年代に Boekelheide らによって報告されており, つぎに示すようなジヒドロピレン体(着色種(i))-メタンクロファンジエン体(無色種(ii))間の可逆反応である。

ジヒドロピレン類は, (1)無色種でなく着色種が安定種である, (2)ホトクロミック反応部位が分子内部にある, (3)耐久性を有している, というホトクロミック化合物のなかでもきわだった特徴をもっている。このジヒドロピレンの紫外可視吸収スペクトルや励起状態についての研究¹⁰⁾¹¹⁾や, 熱着色反応についての研究¹²⁾¹³⁾が行なわれている。しかしながら, この特徴的なホトクロ

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園

** 佐賀大学理工学部工業化学科, 840 佐賀市本庄町

*** 九州大学機能物質科学研究所大学院総合理工学研究科分子工学専攻, 816 春日市春日公園

- 1) A. E. J. Wilson, *Phys. Technol.*, **15**, 232(1984).
- 2) R. Exelby, R. Grinter, *Chem. Rev.*, **65**, 247(1965).
- 3) G. H. Brown Ed., "Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism", Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto (1971).
- 4) H. G. Heller, *IEE Proc. Part I*, **130**, 209(1983).
- 5) H. G. Heller, *Spec. Publ.-R. Soc. Chem.*, **60**, 120 (1986).
- 6) 入江正浩, 毛利正朗, 林 晃一郎, 日本化学会第 54 春季年会(東京)講演予稿集, p.1525(1987).

7) V. Boekelheide, J. B. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **51**, 550(1964).

8) H. R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 130(1965).

9) V. Boekelheide, J. B. Phillips, *ibid.*, **89**, 1695(1967).

10) H. R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner, J. P. Weber, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 68(1967).

11) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *ibid.*, **61**, 2999(1978).

12) W. Schmidt, *ibid.*, **54**, 862(1971).

13) W. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 581.

Fig.1 Molecular structures of 10 b,10 c-dihydronaphthalenes

ミズムについてはほとんど研究されておらず、わずかに、Blattmann によるホトクロミック反応に対する置換基効果が報告されているのみである¹⁴⁾。これはジヒドロピレン類の合成が、合成経路が長く収率が悪いなどのため、多種の化合物を系統的に合成して調べたり、多量に合成して多角的に光反応挙動を調べることが困難であったことに原因があった。

著者ら(田代, 大和)は、2,7-位に *t*-ブチル基をもつジヒドロピレンの合成法を研究し、2,7-位に *t*-ブチル基をもち、10 b, 10 c-位, 4,9-位などにさまざまな置換基を導入したジヒドロピレン類の系統的な合成法を報告してきた^{15)~20)}。本論文ではこれら

の 22 種の 2,7-位に *t*-ブチル基をもつジヒドロピレン類のホトクロミズムを詳細に調べた。光反応量子収率, 熱反応速度定数,

- 15) M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Lett.*, 1980, 1127.
- 16) M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, 47, 2783 (1982).
- 17) M. Tashiro, T. Yamato, *Org. Prep. Proced. Int.*, 14, 216(1982).
- 18) M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 617.
- 19) M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, H. Kobayashi, *Rep. Res. Inst. Ind. Sci., Kyushu Univ.*, No. 77, 15 (1984).
- 20) M. Tashiro, K. Kobayashi, T. Yamato, *Chem. Lett.*, 1985, 327.

14) H. R. Blattmann, W. Schmidt, *Tetrahedron*, 26, 5885 (1970).

副反応の有無をそれぞれの化合物について検討し、これらの因子に置換基の果たす効果について議論した。また、2,7-位に *t*-ブチル基をもたないジヒドロビレンについても評価を行ない、この *t*-ブチル基の効果についても考察した。

2 実験

2.1 試料

本研究で用いた 23 種のジヒドロビレン化合物を図 1 に示した。ジヒドロビレン [21]~[23] は無色種の方が熱的に安定である。これらの合成については以前田代と大和が報告した^{(15)~(21)}。

ヘプタンは同仁化学(株)製の吸光分析用を用いた。溶液の濃度は $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のものを用いた。

2.2 実験装置

光照射および吸収スペクトル測定用のセルは、溶液に窒素ガスを通して脱酸素すると同時に光照射も行なえる光路長 1 cm の石英セルを用いた。紫外可視吸収スペクトルの測定は、紫外可視分光光度計(日立 330 型)を用いた。溶液を加熱する場合は、溶液セル温度コントロール装置をこの紫外可視分光光度計にとりつけて加熱を行なった。可視光の光源としては、500 W キセノンランプ(ウシオ電機 UXL-500 D-O)の光を赤外光カットフィルター(東芝 IRA-25 S)および紫外光カットフィルター(東芝 Y-45, Y-47 あるいは O-53)を通して、それぞれの化合物の無色種に光が吸収されないような波長域の可視光にし、これをレンズではば平行な光にしたものを用いた。単色光を用いる場合は、フィルターのかわりにモノクロメーター(日本分光 CT-10)を用いた。試料に照射した光量は焦電光量計(Molelectron Model PR 200)を用いて測定した。

2.3 実験方法

(1) 熱着色反応の追跡

まず、ジヒドロビレンのヘプタン溶液に室温で可視光を照射し光消色反応を行なわせ、溶液中の着色種の半分程度を無色種にした。このとき、溶液に窒素ガスを通して脱酸素を行なった。この光照射のあと、一定温度に加熱して、そのときの着色種の吸収ピークの吸光度変化を追跡した。

(2) 光消色反応の追跡

室温においてジヒドロビレンのヘプタン溶液に吸収ピーク波長の単色光を一定時間照射したのち、この波長における吸光度を測定した。この光照射と吸光度測定をくり返し行ない、光消色反応における吸光度変化を追跡した。このときも、溶液に窒素ガスを通して脱酸素を行なった。

(3) 光反応における酸素の影響

酸素存在下において光照射時の吸収スペクトル変化および、光照射後に加熱したときのスペクトル変化を測定した。さらに、完全に熱着色させたのちの吸収スペクトルを光照射前のものと比較して劣化したかどうか調べた。また、溶液を脱酸素した場合についても同様の測定を行ない、比較した。

2.4 熱着色反応速度定数と光消色反応量子収率の決定

熱着色反応はすべて一次反応であった。よって、一定温度に加熱したときの吸光度変化の一次反応プロットの傾きから、速度定数を求めた。

光消色反応量子収率はつぎのようにして求めた。光反応 $X \rightarrow Y$

21) 田代昌士, 大和武彦, 未発表データ。

Fig. 2 Spectral changes of [1] with the photo-decoloration reaction in degassed heptane

—: Before irradiation; ---: After 2 min irradiation;: After 5 min irradiation; - · - ·: After 10 min irradiation; — — —: Spectrum of uncolored species

と熱による逆反応 $Y \rightarrow X$ が共存している場合、照射した光が X にのみ吸収されて Y に吸収されないならば、5 で示すように次式が成立する。

$$-\frac{dA_t/dt}{A_0 - A_t} = \epsilon \phi I_{ir} \frac{I_a/I_{ir}}{A_0 - A_t} - k \quad (1)$$

ここで、 A_0 , A_t はそれぞれ時間 $t=0$, $t=t$ における波長 λ の吸光度、 I_{ir} は照射光量、 I_a は溶液に吸収された光量、 ϵ は波長 λ における X のモル吸光係数、 ϕ は $X \rightarrow Y$ の光反応量子収率、 k は $Y \rightarrow X$ の熱反応速度定数である。単色光照射にともなう吸光度変化から、 $-(dA_t/dt)/(A_0 - A_t)$ を $(I_a/I_{ir})/(A_0 - A_t)$ に対してプロットして、この(1)式から光反応量子収率を計算した。

3 結果と考察

ジヒドロビレン [1]~[14], [17]~[20] では、可視光照射により無色種が生じ、この無色種が加熱によって着色種に戻るというホトクロミズムを確認した。しかし、[15], [16] では光照射を行なっても吸収スペクトルはほとんど変化せず、ホトクロミズムを確認できなかった。一方、無色種の方が安定な [21]~[23] では脱酸素した溶液においても、紫外光照射によってほとんど定量的に劣化反応が起こった。[21], [22] では、わずかに 430 nm 付近に可逆的な吸収変化が認められたが、これが着色種の吸収であるかどうかは不明である。したがって、[21]~[23] については熱反応や光反応の測定を行なうことはできなかった。

3.1 吸収スペクトル

可視光照射時の光消色反応における [1] の吸収スペクトル変化および無色種の吸収スペクトルを図 2 に示した。着色種の吸収スペクトルは環状の π 共役系による吸収で、ベンゼンやナフタレンに類似している⁽²²⁾⁽²³⁾。図 2 のジヒドロビレンの主要な 4 個の吸収ピークに短波長側から Platt の記号をつけると、それぞれ 1B_a , 1B_b , 1L_a , 1L_b となる⁽¹⁰⁾。ピーク 1L_a , 1L_b は対称禁制遷移に基づくため、許容遷移に基づくピーク 1B_a , 1B_b よりも小さい。

22) H. B. Kleven, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, 470 (1949).

23) J. Petruska, *ibid.*, 34, 1120 (1961).

Table 1 Absorption maximum wavelengths ($\lambda_{\max}$) and the molar extinction coefficients (ϵ) of 1B_a , 1B_b , 1L_a , 1L_b bands

Compound	1B_a		1B_b		1L_a		1L_b	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	ϵ	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	ϵ	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	ϵ	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	ϵ
[1]	340	110000	379	38000	476	11000	645	810
[2]	346	100000	386	40000	490	11000	658	960
[3]	346	86000	386	35000	490	9300	658	780
[4]	346	77000	387	32000	492	8700	657	470
[5]	350	69000	393	31000	505	8200	672	840
[6]	339	32000	405	36000	503	7900	670	3200
[7]	342	39000	397	46000	489	7800	671	4800
[8]	344	44000	393	42000	494	8100	665	3000
[9]	345	44000	392	37000	489	7500	664	2300
[10]	342	53000	393	35000	487	8600	657	1900
[11]	343	57000	386	27000	480	6700	650	790
[12]	344	95000	383	45000	480	10000	649	1100
[13]	347	54000	397	41000	481	10000	652	980
[14]	394	30000	—	—	475	5900	655	1400
[15]	355	100000	394	63000	494	10000	672	2300
[16]	359	85000	399	64000	497	8900	670	2700
[17] ^{a)}	337	87000	376	37000	466	6000	641	330
[18]	349	110000	385	35000	474	7400	649	160
[19]	353	89000	393	59000	490	7100	670	1600
[20]	354	88000	391	57000	489	8800	673	2900

a) ϵ Values from Ref. 9.

Fig. 3 Absorption spectra of 10b, 10c-dihydropyrenes
—: [1], — —: [2],: [5]

Fig. 4 Absorption spectra of 10b, 10c-dihydropyrenes
—: [1], — —: [8],: [11]

それぞれのジヒドロピレンの主要なピーク波長とモル吸光係数を表1にまとめた。

置換基効果を分子内部の 10b, 10c-位, 共役環の部分の 4, 5, 9, 10-位, および合成を容易にするために導入した 2, 7-位の *t*-ブチル基という三つに分けて検討した。表1および図3に示したように, [1] の 10b, 10c-位のメチル基をエチル基やブロメチル基に置換した [2]~[5] においては, 吸収スペクトルの形はほとんど変化しないが, それぞれの吸収ピークが長波長側へシフトした。このような吸収ピークのシフトは, *t*-ブチル基がないジヒドロピレンについても報告されている¹⁰⁾²⁴⁾²⁵⁾。

[1] の 4-位にニトロ基やアセチル基などの電子求引基を導入

した [6]~[10] では, [1] にくらべ吸収ピークが長波長側へシフトし, かつ吸収ピークの幅が広がった。また, 長波長側の 1L_b ピークの吸収が大きくなり, 短波長側の 1B_a ピークの吸収が小さくなった。一例として, [8] の吸収スペクトルを図4に示した。2個ニトロ基を導入した [14] では吸収ピークの幅の広がりが顕著になった。*t*-ブチル基のないジヒドロピレンの 2-位あるいは 4-位にニトロ基やホルミル基を導入した場合²⁶⁾²⁷⁾, あるいはベンゼンに同様の置換基を導入した場合²⁸⁾²⁹⁾にも同様のことが観測されている。このような電子求引基の導入によって共役環上の π 電子の共役が広がるため, 吸収ピークが長波長側にシフ

26) J. B. Phillips, R. J. Molyneux, E. Sturm, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1704(1967).

27) V. Boekelheide, E. Sturm, *ibid.*, **91**, 902(1969).

28) L. Doub, J. M. Vandenbelt, *ibid.*, **69**, 2714(1947).

24) T. D. Harris, B. Neuschwander, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.*, **43**, 727(1978).

25) Y. Mao, V. Boekelheide, *ibid.*, **45**, 2746(1980).

トし、吸収の幅も広がると考えられる。また、 π 電子が置換基上にまで広がるため、分子軌道の対称性が落ちて、 1L_b ピークに対応した禁制遷移がかなり許容になり 1L_b ピークが大きくなったと考えられる²⁹⁾。しかしながら図4に示したように、同じ電子求引基でも、シアノ基を導入した[11]の場合はニトロ基やアセチル基の場合にくらべ、吸収ピークはあまりシフトせず、吸収ピークの形も[1]とほぼ同じであった。これはシアノ基の場合、 π 電子の共役があまり広がらないためと考えられる。電子求引基ではないCH(OH)Ph基を導入した[12]では、 π 共役は広がらないので、吸収ピークはあまりシフトせず、吸収ピークの形も[1]とほぼ同じであった。また、スチリル基を導入した[13]では吸収ピークのシフトよりも、ピークの広がりの方が顕著であった。ハロゲンをもつ4個を導入した[15]、[16]では、吸収ピークの長波長シフトと 1L_b ピークの増大が観測された。このことは *t*-ブチル基をもたないジヒドロピレンやベンゼンでも報告されている²⁸⁾²⁷⁾。

2,7-位の *t*-ブチル基の効果をみるため、[1]と[17]の吸収スペクトルを比較すると、[1]の方が禁制遷移である 1L_a 、 1L_b の吸収強度が大きく、[17]の 1L_b ピークの振動微細構造¹⁰⁾が[1]では消失した。[17]の2,7-位にメチル基を導入した場合³⁰⁾、あるいはベンゼンにアルキル基を導入した場合²⁹⁾にもこの傾向は観測されている。この 1L_b の吸収に対応する遷移は対称禁制遷移であるため、分子振動の励起と結合したビブロンック遷移のみが可能である³¹⁾。したがって、分子の振動モードが少ない[17]や無置換ベンゼンでは微細構造をもつ小さな吸収のみが観測される。これに対して、[1]においては *t*-ブチル基が2個導入されたことにより分子の振動モードが増加して多数のビブロンック遷移が可能になるため、微細構造が消失し連続したスペクトルになり、吸収強度も増大したと考えられる。*t*-ブチル基が2個の[15]と1個の[19]を比較した場合も、 1L_b ピークの大きさについて同様のことが観測された。共役環にメチル基を2個、*t*-ブチル基を1個もつ[18]については、 1L_b ピークが *t*-ブチル基をもたない[17]よりも小さくなった。一方、共役環に4個のメチル基をもつ[24]の 1L_b ピークは[17]よりも小さいことがRenfroeらによって報告されている³²⁾。このことから、[18]においては共役環に結合している二つのメチル基のため 1L_b ピークが小さくなったと考えられる。

ホトクロミック化合物を光反応させるとき、吸収係数は大きい方が有利である。また、光記憶などへの応用を考えると、光源は

Fig.5 Arrhenius plots of the thermal coloration reactions

○:[1], △:[2], ▽:[3], ●:[4], ▲:[5]

長波長のもの(できれば半導体レーザー)を用いることが望ましいので、吸収ピークは長波長にある方が有利である。さらに、光消色反応の場合、光消色の波長に無色種の吸収があると、光による逆反応が起こり望ましくない。 1B_a 、 1B_b ピークはもっとも吸光係数大きい、無色種の吸収が存在し、紫外光の光源を必要とするので、光消色反応は 1L_a 、 1L_b ピークで行なうことが望ましい。このような観点から、 1L_a 、 1L_b ピークを大きくする *t*-ブチル基の導入は有効である。さらに、ニトロ基などの電子求引基の導入によって、吸収ピークを長波長シフトさせ、 1L_b ピークの吸収強度をさらに増大させることが可能である。また、10b, 10c-位のメチル基をエチル基などにすることで吸収スペクトルを長波長シフトさせることができるので、[2]~[5]にニトロ基などを導入することで吸収ピークをさらに長波長シフトさせることも可能であろう。

3.2 熱着色反応

熱着色反応に対する置換基効果についても10b, 10c-位、共役環部、2,7-位の *t*-ブチル基の三つに分けて調べた。熱反応の追跡は、測定可能なすべてのジヒドロピレンにおいて 1L_a ピークで行なった。測定可能な熱着色反応はすべて一次反応であった。この速度定数の Arrhenius プロットを図5~7に示した。図5に10b, 10c-位の置換基効果、図6に4,9-位の置換基効果、そして図7に2,7-位の *t*-ブチル基の効果を示した。[2]、[5]は高温に加熱すると劣化するため、60°Cでの測定は行なわなかった¹⁰⁾。また、40°Cにおける速度定数の値と活性化エネルギーを表2に示した。なお、図6では一部のジヒドロピレンのプロットを省略した。

図5および表2からわかるように、10b, 10c-位のメチル基をエチル基あるいはプロモメチル基に置換すると速度定数が大きくなり、活性化エネルギーが小さくなった。なお、この部位にプロピル基をもつ[3]は[1]とほとんど同じ速度定数および活性化エネルギーであった。しかし、全体的な傾向としては10b, 10c-位のメチル基をより大きなエチル基などに置換することで熱反応速度定数が大きくなると見ることができる。*t*-ブチル基をもたないジヒドロピレン[17]においても、10b, 10c-位がともにメチル基のものより、ともにエチル基のものの方が速度定数が

- 29) F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5243(1950).
30) R. H. Mitchell, I. Calder, H. Huisman, V. Boeckelheide, *Tetrahedron*, **31**, 1109(1975).
31) J. A. Barltrop, J. D. Coyle 著, “有機化学と励起状態”, 志摩健介, 都野雄甫, 竹内敏人 訳, 廣川書店(1980) p. 306.
32) H. B. Renfro, J. A. Gurney, L. A. R. Hall, *J. Org. Chem.*, **37**, 3045(1972).

Fig. 6 Arrhenius plots of the thermal coloration reactions

○: [1], △: [6], ▽: [7], ●: [8], ▲: [11]

Fig. 7 Arrhenius plots of the thermal coloration reactions

○: [1], △: [17], ▽: [18]

大きいことが報告されている¹⁴⁾。10 b, 10 c-位のメチル基をより大きなエチル基やブロモメチル基に置換すると、無色種へのひずみエネルギーが大きくなり、無色種から着色種への熱反応が進行しやすくなると考えられる。このことは、10 b, 10 c-位のメチル基をより小さい水素に置換した場合³³⁾³⁴⁾、あるいはフッ素に置換した [21], [22] の場合に、無色種のひずみエネルギーが小さくなり、無色種の方が熱安定種になることから支持できる。

図 6 から、[1] では熱着色反応に対する 4, 9-位の置換基の効果はあまりないことがわかった。一方、*t*-ブチル基をもたない [17] の 4-位に電子求引基を導入すると速度定数の値は少し小さくなるが、2-位に電子求引基を導入すると速度定数は大きく増大することが報告されている¹⁴⁾。このように、電子求引基が熱反応速度におよぼす影響は、置換基を導入する位置によって大きく異なる。この原因はつぎのように考えることが可能である。すなわ

Table 2 Rate constants (k) at 40°C and the activation energies (E_a) of the thermal coloration reactions

Compounds	$k/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
[1]	1.9	91
[2]	4.4	83
[3]	2.0	89
[4]	4.7	85
[5]	12	82
[6]	1.8	99
[7]	3.2	81
[8]	1.6	102
[9]	1.2	95
[10]	2.8	91
[11]	1.7	89
[12]	1.3	94
[13]	0.98	95
[14]	2.6	85
[17]	3.7	93
[18]	2.0	92
[19]	2.9	84

ち、無色種分子は二つのベンゼン環を二つのビニレンでつないだ構造であり、ベンゼン環の平面とビニレン部分の平面は立体的にねじれている。このため、4-位に電子求引基を導入しても、4-位の π 電子と反応部位である 10 b, 10 c-位の π 電子が共役できず、置換基の影響が大きく現われない。一方、2-位に電子求引基を導入した場合は、無色種においても 2-位の π 電子と 10 b, 10 c-位の π 電子は共役が可能であるので、置換基の効果が反応に大きく寄与することができる。この差が熱反応速度に対する置換基効果の差となったと考えられる。

図 7 の [1] と [17] の比較によって、2, 7-位の *t*-ブチル基は速度定数をわずかに小さくする効果があることがわかった。これは *t*-ブチル基の電子供与性による無色種の安定化で説明できる。共役環に *t*-ブチル基を 1 個とメチル基を 2 個もつ [18] は [1] とほとんど同じ速度定数であった。

ホトクロミック化合物を光情報記憶材料として用いる場合、熱反応を抑制する必要がある。この点から *t*-ブチル基を導入することで反応速度を小さくできるのは注目値する。10 b, 10 c-位が両方ともメチル基であるジヒドロピレンが、メチル基より大きなエチル基などをもつものに比べ小さな熱反応速度になった。そこで、メチル基よりも小さな置換基を 10 b, 10 c-位に導入することで、さらに熱反応速度を小さくする可能性が考えられる。しかしながら、上に述べたように 10 b, 10 c-位をともに水素にしたジヒドロピレンでは無色種が熱安定種になり、着色種→無色種の熱反応が起きてしまう。しかも劣化しやすくなることが報告されている³³⁾³⁴⁾。10 b, 10 c-位の一方をメチル基、他方を水素にしたジヒドロピレンでは非常に劣化しやすいことが報告されている³⁵⁾。また、10 b, 10 c-位をともにフッ素にした [21], [22]、あるいはメチル基とメトキシ基にした [23] では、本論文で述べたように劣化がいちじるしい。したがって、現在までのところ、この 10 b, 10 c-位はともにメチル基である場合が、もっとも熱反応速度を小さくできると考えられる。一方、熱反応速度が大きい方がよいような材料に用いる場合であれば、10 b, 10 c-位のメチル基

33) R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1547 (1974).

34) R. H. Mitchell, R. J. Carruthers, *Can. J. Chem.*, **52**, 3054 (1974).

35) V. Boekelheide, C. H. Tsai, *J. Org. Chem.*, **38**, 3931 (1973).

Table 3 Quantum yields of the photo-decoloration reactions of 1L_a and 1L_b bands

Compounds	Quantum yield	
	1L_a	1L_b
[1]	0.0018	
[2]	0.00093	
[3]	0.0010	
[4]	0.0011	
[5]	0.00072	
[6]		0.0029
[7]	0.0047	0.0036
[8]	0.0060	0.0047
[9]	0.0055	
[10]	0.0046	0.0038
[11]	0.0014	
[12]	0.0011	
[13]	0.00060	
[14]		0.0019
[17]	0.015	
[18]	0.0042	
[19]	0.00042	
[20]	0.0001	

をエチル基などに置換することで速度定数を大きくすることが可能である。

3.3 光消色反応

[1] のヘプタン溶液に 476 nm の単色光を照射して光消色反応させたときの(1)式のプロットを図8に示した。この直線の傾きから光消色反応量子収率を求めた。ほかのジヒドロビレンについても同様に量子収率を求めた。照射光には 1L_a ピーク波長の光を用いた。ただし, [6], [14] の場合は, この 1L_a ピークに無色種の吸収が重なるため, 1L_b ピークで測定を行なった。照射光として 1L_a ピーク波長と 1L_b ピーク波長を用いた場合を比較するため, [7], [8], [10] では両方の波長で量子収率を測定した。室温における量子収率の値とそのときの照射光波長を表3にまとめた。 1L_a , 1L_b ピーク波長における量子収率を比較すると, 1L_b ピーク波長での量子収率は 1L_a ピーク波長での量子収率の約 80% の値となった。しかしながら, この差は置換基効果による量子収率の変化にくらべて小さいので, 1L_b ピークで測定した [6], [14] の量子収率は 1L_a ピークで測定したほかのジヒドロビレンとの比較に用いても差し支えない。なお, 1L_a , 1L_b 両ピーク波長における量子収率に差が生じたことは, 光消色反応が励起三重項状態を経由せずに進行しているという報告¹⁴⁾を補強するものと考えられる。

光消色反応量子収率に対する置換基効果についても 10b,10c-位, 共役環部, 2,7-位の *t*-ブチル基の三つに分けて調べた。[1] の 10b,10c-位のメチル基をエチル基などに置換すると量子収率は小さくなった。*t*-ブチル基をもたない [17] の場合も, 10b,10c-位のメチル基を両方エチル基に置換すると量子収率は小さくなる¹⁴⁾ことが報告されている。これは熱着色反応のところでも述べたように, メチル基をより大きなエチル基などに置換することで無色種の分子のひずみが大きくなり, 着色種から無色種への光反応が進行しにくくなるためと考えられる。

[1] の 4-位に電子求引基を導入した [6]~[10] の量子収率は [1] よりも大きくなった。ただし, シアノ基を 4-位に導入

Fig.8 Plot of the absorbance change with the photo-decoloration reaction of [1] in heptane using Eq. (1)

した [11] の場合は例外であった。1,3,6,8-位に4個メチル基をもつ [24] の 4-位に電子求引基を導入したものは, [24] よりも大きな量子収率を示すことが報告されている¹⁴⁾。また, [1] の 4,9-位に対称にニトロ基を2個導入した [14] では量子収率は [1] とほぼ同じであった。したがって, 量子収率を増大させるには, 共役環の π 電子を非対称にかたよらせる必要があることがわかる。また, 同じ電子求引基でもシアノ基を導入した [11], あるいは電子求引基でない CH(OH)Ph 基を導入した [12] の量子収率は [1] と同じか少し小さくなった。これはこれらの置換基が共役環の π 電子とあまり共役しないためと考えられる。このことは [11], [12] の吸収スペクトルの形が [1] とよく似ていることから推定できる。スチリル基を導入した [13] では量子収率は [1] よりも小さい。[13] の吸収スペクトルから共役環の π 電子はスチリル基の π 電子と共役していると考えられるが, スチリル基には電子求引性がないため量子収率の増大は起こらなかったと考えられる。以上から, 2,7-位に *t*-ブチル基をもつジヒドロビレンの 4-位に, 共役環の π 電子と共役することができ, かつ電子求引性をもつ置換基を導入することによって量子収率が增大することがわかった。

4,5,9,10-位に4個ハロゲンを導入した [15], [16], [19], [20] の量子収率はいずれも非常に小さな値となった。この原因はよくわからないが, ベンゼンやナフタレンに塩素, 臭素, ヨウ素を導入すると無放射失活の確率が增大することが知られており⁸⁾, ジヒドロビレンの場合も同様に塩素や臭素を導入することで無放射失活しやすくなり光反応量子収率が小さくなったと考えられる。

t-ブチル基をそれぞれ2個, 1個, 0個もっている [1], [18], [17] の量子収率はこの順に大きくなった。また, 塩素を4個, *t*-ブチル基を2個もつ [15] はほとんど光反応しないのに対して, *t*-ブチル基が1個だけの [19] では量子収率として 0.00042 という値が得られた。したがって, *t*-ブチル基が量子収率を減少させる効果があることは明らかである。3.1 で述べたように, *t*-

86) R. S. Becker 著, “けい光とりん光”, 神田廣也 訳, 東京化学同人 (1971) p.151,

ブチル基を導入すると分子の振動モードが増加するので、無放射失活する確率が大きくなる³⁷⁾。この結果、光反応量子収率が減少すると考えられる。

光反応量子収率は大きいほうが好ましいという観点からは、*t*-ブチル基の導入は光反応量子収率を減少させ、不都合である。しかしながら、*t*-ブチル基をもつ [1] の 4-位のみに電子求引基を導入すると 3.2 で述べたように熱反応速度はそのまま、光反応量子収率のみを大きくすることが可能である。同時に 3.1 で述べたように、吸収ピークの長波長シフトおよび長波長側の吸収ピークの増大といった利点も加わる。10b, 10c-位は両方ともメチル基の場合が、メチル基よりも大きな置換基であるものにくらべ、大きな量子収率を示す。したがって、10b, 10c-位をメチル基よりも小さな置換基にすることで量子収率をさらに増大できる可能性はあるが、3.2 で述べたようにこのようなジヒドロピレンは劣化しやすいので、10b, 10c-位はともにメチル基であるものが量子収率が大きく、かつ劣化しにくいと考えられる。

3.4 劣化反応

[1] は光照射時に酸素が存在しなければ、図 2 に示したように吸収スペクトルは等吸収点をもち、しかも光照射後に加熱した後の吸収スペクトルは光照射前と同じになり、劣化は起こらなかった。しかし、酸素が存在する場合は、図 9 のように複雑な吸収スペクトル変化を示した。この図で、無色種の吸収ピークは 210 nm 付近にあるので、光照射時には着色種→無色種→第 2 の無色種、そのあとの加熱時には第 2 の無色種→無色種→着色種という反応が起こっていると考えられる。このとき、加熱後の吸収ピークの大きさは光照射前の値まで戻らず、一部のジヒドロピレンが劣化した。*t*-ブチル基をもつほかのジヒドロピレンの場合も同様であった。

一方、Blattmann らは、2,7-位に電子供与基以外の種々の置換基を導入したジヒドロピレンについては光照射時に酸素が存在しても劣化しないが、2-位に電子供与基であるメチル基をもつジヒドロピレン誘導体は酸素によって劣化することを報告している¹⁴⁾。したがって、光照射時に酸素が存在すると 2,7-位に電子供与基をもつジヒドロピレンは劣化すると考えられる。

4 結 論

本論文では 2,7-位に *t*-ブチル基をもつジヒドロピレンについて、さまざまな置換基が、吸収スペクトル、光消色反応量子収率、熱着色反応速度定数、および劣化反応に与える影響を明らかにした。すなわち、さまざまな置換基を導入すると吸収ピーク波長、光反応量子収率、および熱反応速度が、ある場合には同時に、ある場合には独立して変化することがわかった。

合成を容易にするために導入した *t*-ブチル基は熱反応速度定数を少し減少させたが、光反応量子収率を大きく減少させ、また、酸素による劣化も引き起こすことがわかった。しかしながら、*t*-ブチル基をもつジヒドロピレンでは、4-位に電子求引基を導入することで熱反応速度は変化させずに光反応量子収率を増加させることがわかった。このことは、*t*-ブチル基をもたないジヒドロピレンの 2-位に電子求引基を導入すると量子収率は増加

Fig. 9 Spectral changes of [1] in heptane undegassed

- (a) With photo-decoloration reaction (1→6)
(b) With thermal coloration reaction (1→5)

するが、同時に熱反応速度も大きくなるという報告¹⁴⁾と対照的である。ホトクロミック化合物を光情報記憶材料として用いようとする場合、光反応量子収率は大きく熱反応速度は小さい方が好ましいので、*t*-ブチル基をもつジヒドロピレンの 4-位に電子求引基を導入することは有効である。このように置換基の効果については多くの知見を得ることができたが、光反応量子収率の絶対値はまだ小さく、この光反応量子収率の絶対値をより大きくし 1.0 に近づけることが今後の課題である。

本研究の一部は、文部省科学研究費特定研究「情報変換機能をもつ有機薄膜」の援助を受けたものである。

5 付 録

X から Y への光反応と Y から X への熱反応が共存する場合における X→Y の光反応量子収率を求めるための理論式を導く。

ここで、つぎのような仮定をおく。

- (1) 照射光は波長 λ の単色光であり、この光は X のみに吸収され、Y や溶媒には吸収されない。
- (2) 光反応は、光励起された X の一部が Y になり、残りは X に失活するという単純な反応である。
- (3) 光照射前には Y は存在しない。
- (4) 溶液と溶液セルの界面、および溶液セルと空気の界面での反射はない。

溶液に入射する光量を I_{ir} 、時間 $t=0$ および $t=t$ における溶液からの透過光量をそれぞれ I_0 , I_t 、同じく X の濃度をそれぞれ C_0 , C_t 、波長 λ における X のモル吸光係数を ϵ 、溶液セルの光路長を l とする。また、X→Y の量子収率を ϕ 、Y→X の速度定数を k とする。さらに、 $E = \epsilon \ln(10)$ とする。

Beer の法則から、

$$I_t = I_{ir} \exp(-EC_t l) \quad (2)$$

一方、反応速度式はつぎのようになる。

$$\frac{dC_t}{dt} = -\phi \frac{I_{ir} - I_t}{l} + k(C_0 - C_t) \quad (3)$$

この 2 式から次式が導かれる。

$$\frac{dI_t/dt}{I_t \ln(I_0/I_t)} = \epsilon \phi \frac{I_{ir} - I_t}{\log(I_0/I_t)} - k \quad (4)$$

37) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin, Inc., Menlo Park (California) (1978) p. 172.

ここで、四つの仮定のうち反射の影響を考慮に入れる。溶液セルと溶液の界面における反射はほとんどないと考えられるので、溶液セルと空気の界面における反射のみを考える。この界面の反射率を r とすると、試料中で吸収された光量 I_a は入射光量から反射光量と透過光量を差し引いた値であるから、

$$I_a = I_{ir} - \{rI_{ir} + T(1-r)^2I_{ir} \times (1+rT + (rT)^2 + (rT)^3 + \dots)\} \\ = (1-r)I_{ir} - \frac{T(1-r)^2I_{ir}}{1-rT} \quad (5)$$

ここで、 T は溶液中において、光が一方の表面から他方の表面へ進行するときに、溶液に吸収されずに透過する光の割合を表わしている。

$T=0$ のときの透過光量を I_n とすると、 $r^2 \ll 1$ のとき $T=I_d/I_n$ となるから、

I_n となるから、

$$\frac{I_a}{I_{ir}} = 1 - r - \frac{(I_d/I_n)(1-r)^2}{1-r(I_d/I_n)} \quad (6)$$

(4) 式の $I_{ir}-I_t$ は I_a のことであるので、時間 $t=0$, $t=t$ における波長 λ の吸光度をそれぞれ A_0 , A_t とすると、(4) 式はつぎのようになる。

$$-\frac{dA_t/dt}{A_0-A_t} = \epsilon \phi I_{ir} \frac{I_a/I_{ir}}{A_0-A_t} - k \quad (7)$$

また、(6) 式から I_a/I_{ir} はつぎのようになる。

$$\frac{I_a}{I_{ir}} = 1 - r - \frac{(1-r)^2}{10A_t - r} \quad (8)$$

Photochromism of 10 b, 10 c-Dihydropyrene Derivatives with the *t*-Butyl Groups at 2, 7-Positions

Shin-ichi MURAKAMI, Tetsuo TSUTSUI, Shogo SAITO*,
Takehiko YAMATO** and Masashi TASHIRO***

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan

** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University;
Honjyo-machi, Saga-shi 840 Japan

*** Institute of Advanced Material Study, Department of Molecular Science and Technology,
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University;
Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan

Photochromism in 10 b, 10 c-dihydropyrenes possessing the *t*-butyl groups at 2, 7-positions and various substituents at 10 b, 10 c, 4, 5, 9 and 10-positions in Fig. 1 was studied. On each compound, an UV-visible spectrum of stable colored species, the rate constant of a thermal coloration reaction, the quantum yield of a photo-decoloration reaction, and a degradation behavior were investigated. The wavelengths of the absorption maxima of the colored states were summarized in Table 1, and the absorption spectra were compared in Figs. 3 and 4. The rate constants and the activation energies of the thermal coloration were summarized in Table 2 and the Arrhenius plots were shown in Figs. 5~7. The quantum yields of the photo-decoloration were summarized in Table 3. The results were examined in the viewpoint of three substituent effects; interior 10 b, 10 c-positions of the dihydropyrene molecules, 4, 5, 9 and 10-positions of the conjugated rings, and the *t*-butyl groups at 2, 7-positions. The substituent effects were elucidated as follows: (1) the rate constants of the thermal coloration reactions were increased and the quantum yields of the photo-decoloration reactions were decreased when the bulky groups were substituted at 10 b, 10 c-positions, (2) the rate constants did not changed, but the quantum yields were increased, when an electron withdrawing group such as an acetyl group or a nitro group was introduced at 4-position, (3) the *t*-butyl groups at 2, 7-positions considerably decreased the quantum yields and caused the degradation reaction.