

論文

## フェニル環上に四置換基を有するジアザ [3.3] アントラセノパラシクロファンのホトクロミズム

進藤良夫\* 金子真理奈\*\* 碓井正雄\*\*\*

Photochromism of diaza [3.3] anthracenoparacyclophanes with four substituents on a phenyl ring

Yoshio SHINDO, Marina KANEKO and Masao USUI

Abstract Diaza [3.3] anthracenoparacyclophanes (**1b** and **1c**) with four chlorine atoms or methyl groups on a phenyl ring were newly synthesized in order to depress (4+2) thermal cycloaddition occurring in solution. Non-substituted compound (**1a**) underwent this thermal reaction in solution at 100 °C, while the chloro- (**1b**) and methyl compounds (**1c**) were stable at 100 °C and 130 °C, respectively. These new compounds, which lost fluorescence, exhibited good reproducibilities of absorbance similarly to **1a** on photoirradiation in solution, followed by heating in the solid state. The quantum yields for the photoreaction of **1b** and **1c** were about three times as much as that of **1a** and the thermal stabilities of **2b** and **2c** were about ten times as much as that of **2a**.

Keywords Photochromism, Cyclophane, Diaza, Anthracenoparacyclophane, Syntheses, Thermal stability,

### 1. 緒言

ホトクロミック化合物は光照射と加熱によって可逆的な色変化を起こすため、光メモリーをはじめとして、特殊インク・繊維、調光材料、光量計、玩具など様々な分野への応用が期待されている<sup>1)</sup>。この化合物の究極の目標は光メモリーであるが、このためには繰り返し耐久性や光反応生成物の熱安定性等様々な厳しい条件を同時に満たす必要があり、未だ実用化されていない。

**1a** に代表されるジアザアントラセノパラシクロファンは、色変化のみならず蛍光の消失と復帰という興味深い特性を併せ持つ熱安定型のホトクロミック化合物であり、溶液中での光照射と固体状態での熱逆反応によって、良好なホトクロミズムを示す<sup>2)</sup>。すなわち図1に示すように、黄緑色の**1a** は光照射によって無色の**2a** へと変化し、加熱によって元の**1a** に復帰する。

ところが**1a** は、固体状態の加熱では変化しないが、溶液中で加熱すると無色の(4+2)型付加環化生成物<sup>3)</sup> **3a** を生じるため、溶液中で**2a** を**1a** へと完全復帰させるこ

とはできない。今回溶液中での付加環化生成物の生成を抑えることを目的に、フェニル環上の水素原子をすべて塩素原子あるいはメチル基で置き換えた誘導体**1b**, **1c** を新規に合成し、その反応特性について無置換体**1a** とともに比較検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 使用機器

実験に使用した機器は次の通りである。

NMR	日本電子製 EX400型核磁気共鳴装置
MS	日本電子製 DX300型質量分析計
HRMS	日本電子製 GC - MATE 型質量分析計
IR	日本電子製ダイヤモンド20型 FT - IR
UV	島津製作所製 UV - 3100型紫外可視分光光度計
GPC	日本分析工業製 LC - 08型分取用液体クロマトグラフ

照射光としては、日立製作所製 MPF - 4 型分光蛍光光度計の分光器を利用した単色光、あるいは超高圧水銀灯にフィルターを取り付け、340nm 以下の光を遮断した連続光を用いた。

\* 材料技術グループ (現城南地域振興センター)

\*\* 材料技術グループ

\*\*\* 材料技術グループ (現企画普及課)

## 2.2 合成

### 2.2.1 N,N'-ビス(トリフルオロアセチル)-2,19-ジアザ-22,23,25,26-テトラクロロ-[3](9,10)アントラセノ[3]パラシクロファン**1b**の合成

ビス(トリフルオロアセチルアミノ)テトラクロロキシレン**4** 0.932g(2.00mmol) および粉末状の水酸化ナトリウム 0.19g(4.6mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 100ml とともに、攪拌機、冷却管および滴下ロートを備えた四口フラスコ中に仕込み、乾燥窒素雰囲気下、90℃油浴中で激しく撹拌しながら1時間反応させた。これに暗所下、ビス(プロモメチル)アントラセン**6** 0.728g(2.00mmol) の DMF 溶液 200ml をゆっくり滴下し、5時間反応させた。

内容物をエバポレーターで濃縮し、これに蒸留水および塩化ナトリウムを加え、析出した沈殿を濾別した。沈殿を十分乾燥後、クロロホルムに溶解させ、薄層クロマトグラフおよび分取用液体クロマトグラフで分離精製後、ベンゼンからの再結晶によって黄色で無蛍光の柱状結晶を得た(収率 10%)。

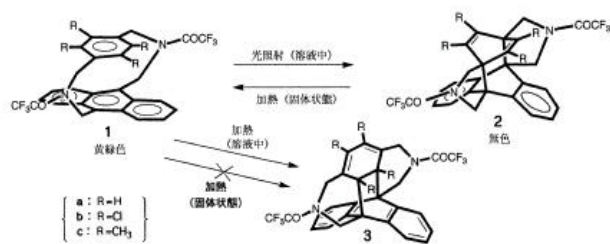


図1 ジアザアントラセノパラシクロファン**1**のホトクロミズム

mp: 252.5 - 253.0

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1684 (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.06 (4H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 6.04 (4H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 7.5, 8.3 (8H, m, アントラセン環). (他にアミド回転異性体のピークあり)

MS (イオン化電圧70V) m/z (相対強度): 217 (39), 314 (100), 426 (48), 666 ( $\text{M}^+$ , 19).

HRMS: 分析値 m/z 665.98738

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値 665.98696

### 2.2.2 N,N'-ビス(トリフルオロアセチル)-2,19-ジアザ-22,23,25,26-テトラメチル-[3](9,10)アントラセノ[3]パラシクロファン**1c**の合成

**1b**の合成の際に用いた**4**の代わりにビス(トリフルオロアセチルアミノ)テトラメチルキシレン**5**を用いて同様に処理後、黄色で無蛍光の結晶を得た(収率6%)。

mp: > 300

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1672 (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.67 (12H, s,

$\text{CH}_3$ ), 4.81 (4H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 5.94 (4H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 7.4, 8.2 (8H, m, アントラセン環). (他にアミド回転異性体のピークあり)

MS (イオン化電圧70V) m/z (相対強度): 160 (100), 204 (12), 586 ( $\text{M}^+$ , 7).

HRMS: 分析値 m/z 586.20607

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値 586.20546

## 2.3 液体-固体サイクルでの繰り返し特性

**1b**あるいは**1c**のクロロホルム溶液をふた付き石英セル中に仕込み、各々420nm, 430nmの単色光を照射して無色の**2b**, **2c**の溶液とした。次に溶液を乾固させ、150℃オーブン中で加熱し、前と同量のクロロホルムを加えて元の黄色の**1b**, **1c**の溶液に復帰させた。この操作を5回繰り返し、吸光度の再現性をUVスペクトルによって定量的に求めた。

## 2.4 光反応量子収量

**1a** ~ **1c**のクロロホルム溶液に空気を吹き込んだ後、これらを各々ふた付き石英セル中に仕込み、417nmの単色光をそれぞれ照射した。吸光度の経時変化(減少)を測定し、反応量子収量が既知の**1a**の経時変化と比較することによって、**1b**および**1c**の反応量子収量を求めた。

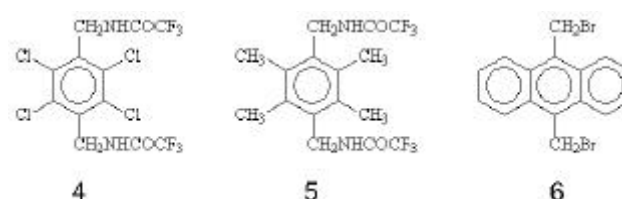


図2 原料の構造式

## 2.5 熱逆反応速度

あらかじめ光照射し無色の**2**とした**1a** ~ **1c**のキシレン溶液を暗所下、100℃で一定時間放置し、吸光度の経時変化(増加)から加熱による逆反応の速度定数を求めた。

## 2.6 溶液中における熱安定性

**1a** ~ **1c**のキシレン溶液を暗所下、130℃あるいは100℃で一定時間放置し、吸光度の経時変化(減少)から加熱による安定性を評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 UVスペクトル

図3には**1a** ~ **1c**のUVスペクトルを示した。これらのスペクトルには、積層型シクロファン化合物の特徴である長波長シフトと吸収のプロード化が見られ、積層型構造を支持している。また**1b**, **1c**のスペクトルは**1a**のそれに比べ、より長波長シフトし、プロード化の程度も

大きい。これは1b, 1cの積層効果がより強いことを示唆している。

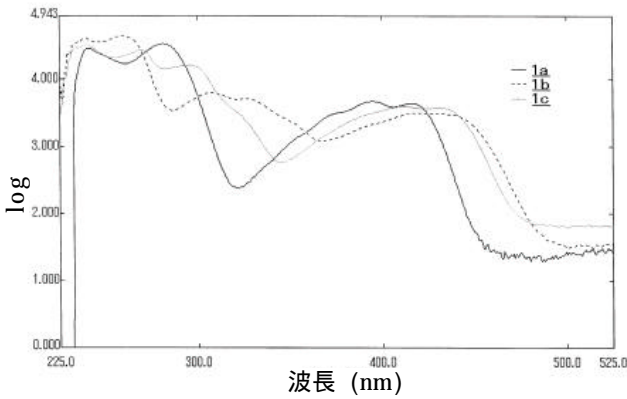


図3 1のUVスペクトル

3.2 液体 - 固体サイクルでの繰り返し特性

2.3の方法による1b, 1cの繰り返し特性の測定結果を図4, 図5にそれぞれ示した。いずれの化合物も5回の繰り返し実験ではほぼ100%, 元のシクロファン1に復帰しており, 良好なホトクロミズムを示すことが確認された。

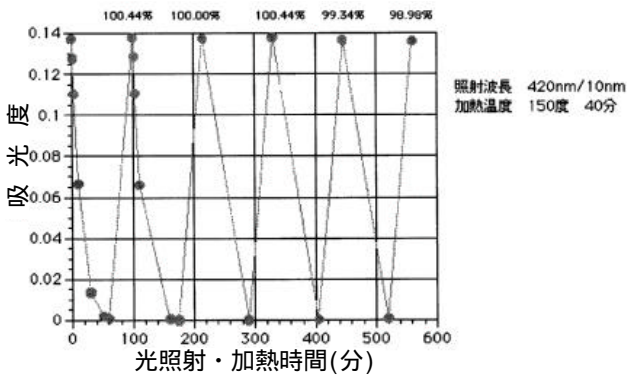


図4 四塩素置換体の繰り返し特性

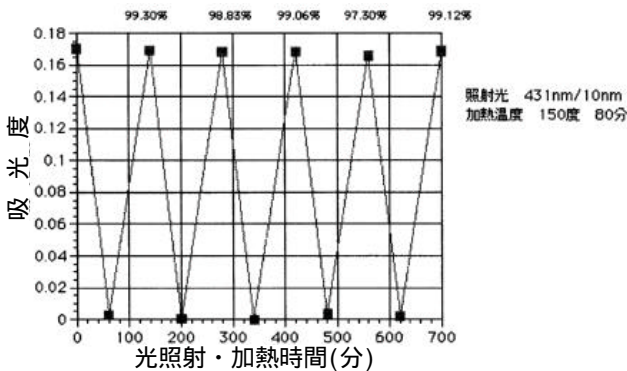


図5 四メチル置換体の繰り返し特性

3.3 光反応量子収量

本反応は一分子反応であり, 単一の励起一重項状態からの反応と考えられ(2)式が成立し, これを解くと(3)式が得られる<sup>2)</sup>。

$$-d[C]/dt = I_{ab}(\lambda) \quad (2)$$

$$\ln(10^{A(\lambda)} - 1) = -2.30 \phi(\lambda) I_0(\lambda) t + a \quad (3)$$

ただし

$\phi$ : 光反応の量子収量

[C]: シクロファン濃度

$I_{ab}(\lambda)$ : 波長  $\lambda$  の単色光を用いた時の吸収光量

$A(\lambda)$ : 波長  $\lambda$  における吸光度

$\phi(\lambda)$ : 波長  $\lambda$  における分子吸光係数

$I_0(\lambda)$ : 波長  $\lambda$  の入射光強度

t: 時間

a: 定数

2.4の方法に従って得られた417nmの吸光度変化を(3)式の左辺に代入し, 時間に対してプロットしたのが図6である。

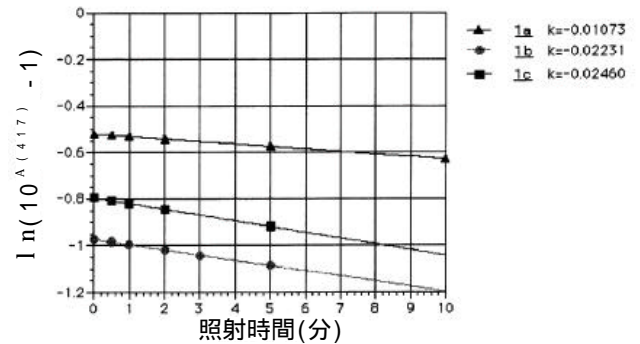


図6 1の光反応プロット

プロットはいずれも直線となった。傾きとそれぞれの分子吸光係数の値から相対量子収量を求め, さらに1aの空気中での量子収量の実測値0.21<sup>2)</sup>から1bおよび1cの絶対量子収量を求めた。この結果1bおよび1cの量子収量は各々 0.63, 0.57と求まり, 1aに比べ光反応性が約3倍向上したことがわかる。

3.4 熱逆反応速度

光反応生成物2からシクロファン1への熱逆反応は一分子反応と考えられるので(4)式が成立する<sup>2)</sup>。

$$\ln\{(A_0 - A)/A_0\} = -kt \quad (4)$$

(4)式において, A および  $A_0$ はそれぞれシクロファン1の吸光度およびその仕込み時の吸光度, kは光反応生成物2から1への反応速度定数, tは時間(s)である。

2.5の方法によって得られた吸光度を, (4)式の左辺に代入し, 時間に対してプロットしたのが図7である。

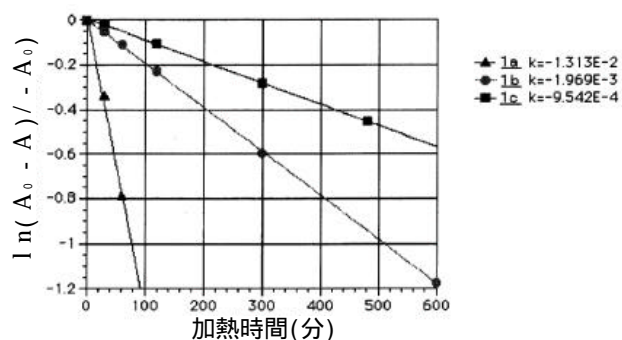


図7 100 加熱による1の逆反応プロット

プロットはいずれも直線となり、各グラフの傾きから100における逆反応速度定数を計算した結果、1aの $220 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ に対し、1b、1cは各々 $33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 、 $16 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ となり、光反応生成物2の安定性は約10倍向上した。また、1cの逆反応速度定数は1bの約1/2で、より安定性がよいことがわかる。

### 3.5 溶液中における熱安定性

2.6の方法に従って得られた吸光度の経時変化を、時間に対してプロットしたのが図8である。比較のため1bの100での吸光度の経時変化も同時にプロットした。

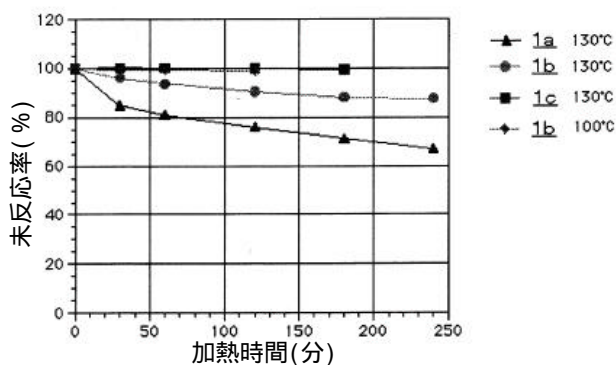


図8 キシレン溶液中での各化合物の熱安定性

1bは100では安定であるが、130では熱安定性が低下するもの1aよりは向上した。1cは130の条件下でも非常に安定しており、ほとんど(4+2)型熱付加環化反応を起こさないことが判明した。

四置換体が無置換体に比べ溶液中で安定なのは、主に置換基の立体効果によって3が生成しづらいためと思われる。

## 4. 結 言

フェニル環上にかさ高い置換基を4個導入することにより、ジアザアントラセノパラシクロファン1の特徴であった蛍光が失われたものの、1の欠点であった溶液中での(4+2)型熱付加環化反応を抑え、溶液中での熱安定

性を向上させることができた。また2から1への熱逆反応も抑えることが出来、光生成物2の安定性が10倍程度向上し、記録材料として利用した場合のデータの保存性が向上した。

今後、フェニル環上の置換基の種類を選択すること等により、より優れた特性を持つホトクロミック材料の創出が可能となるものと期待される。

## 参考文献

- 1) 日本化学会編, "季刊化学総説 No.28 有機フォトクロミズムの化学", 学会出版センター(1996).
- 2) 碓井正雄, 西脇 徹, 案田欣二, 飛田満彦, 日本化学会誌, 1989, 237.
- 3) T. Shinmyozu, T. Inazu, T. Yoshino, Chem. Lett., 1978, 405.

(原稿受付 平成11年8月10日)