

酸存在下におけるジアリールエテンの熱開環反応機構の解明

(阪市大院工¹・阪公大院工²) ○流谷 健太¹・前道 啓之¹・北川 大地^{1,2}・小畠 誠也^{1,2}

Elucidation Thermal Cycloreversion Reaction Mechanism of Diarylethene Closed-ring Isomers in the Presence of Acid (¹Graduate School of Engineering, Osaka City University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Kenta Nagaretani,¹ Hiroyuki Maemichi,¹ Daichi Kitagawa,^{1,2} Seiya Kobatake^{1,2}

Although diarylethene (DE) is a typical P-type photochromic compound, the photogenerated closed-ring isomer exhibits thermal cycloreversion reaction by adding excessive amounts of acid. The mechanism of the reaction has not been elucidated so far. In this study, we have investigated the dependences of the rate of the thermal cycloreversion reaction in the presence of trifluoroacetic acid on the concentration of the acid, on the polarity of the solvent, and on the molecular structure of the DE. The thermal cycloreversion reaction in the presence of acid was accelerated with increasing acid concentration and solvent polarity. The acceleration effect of acid was found to depend on the thermal stability of the closed-ring isomer in the absence of acid.

Keywords : Diarylethene; Photochromism; Acid; Thermal cycloreversion reaction

ジアリールエテン(DE)は P-type のフォトクロミック化合物であるが、過剰量の酸添加により、熱開環反応を起こすことを報告してきた。しかし、酸存在下における熱開環反応の詳細な反応機構はまだ解明されていない。そこで本研究では、トリフルオロ酢酸 (TFA) 存在下における DE の熱開環反応速度の TFA の濃度依存性、溶媒の極性依存性、および DE 閉環体の構造依存性について検討した。

DE 閉環体の構造依存性は、図 1 に示す DE の着色体(**1b-6b**)を用いて検討した。酸存在時の熱開環反応速度は酸不在時の DE 閉環体の熱安定性に依存していることがわかった。また、用いた溶媒の極性が大きくなるほど、熱開環反応速度が速くなった。これは、図 2 に示すように、溶媒の極性が大きいほどプロトン化された中間体の酸解離定数が大きくなることに起因すると考えられる。さらに、酸濃度依存性について検討し、酸濃度が高くなるほど熱開環反応速度は速くなった。それぞれの濃度で温度依存性を測定し、活性化エネルギーと頻度因子を測定した。その結果、図 2 に示すように、酸濃度の増加に伴い頻度因子が増加することがわかった。

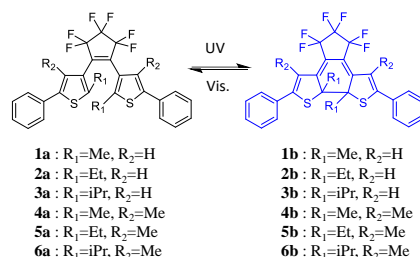


Figure 1. Molecular structures of diarylethenes used in this work.

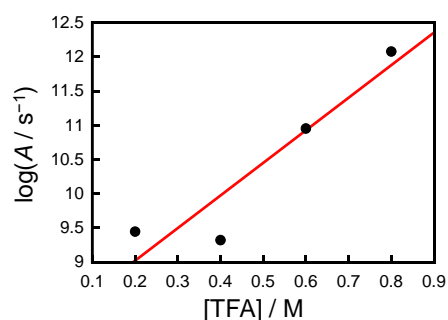


Figure 2. Relationship between acid concentration and frequency factor of DE **1b** in hexane.