

ナフタルイミド導入型スピロピランの自発的異性化特性

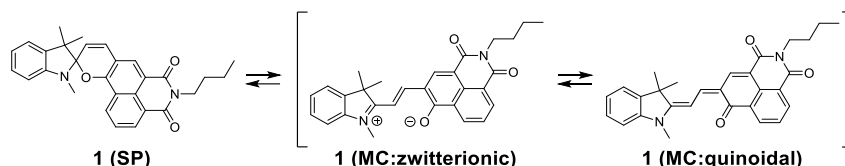
(阪大院基礎工) ○四方 啓一郎・白石 康浩・平井 隆之

Spontaneous isomerization of a naphthalimide-containing spiropyran derivative (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Keiichiro Yomo, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

Spiropyran dyes are a class of organic photochromes that have been studied extensively for half a century. These dyes usually exist in solutions as colorless ring-closed spirocyclic (SP) form. They undergo isomerization upon absorbing UV light to the colored ring-opened merocyanine (MC) form, but revert to the SP form upon absorbing visible light. The design of new spiropyrans that undergo reversible isomerization by other external stimuli is an important subject for wider applications. In the present work, we synthesized a new spiropyran dye containing a naphthalimide moiety. We found that the dye exhibits a solvent-driven $SP \rightleftharpoons MC$ isomerization even at room temperature in the dark condition. DFT calculations and equilibrium absorption experiments revealed that the ground state energy of the MC form is lowered with an increase in the solvent polarity relative to that of the SP form. In addition, the MC absorption band undergoes hypsochromic shift with an increase in the solvent polarity because the zwitterionic MC form exists mainly as compared to the quinoidal MC form. This indicates that the increase in solvent polarity produces the highly stable zwitterionic form with lower ground state energy and promotes spontaneous SP-to-MC isomerization.

Keywords: spiropyran; solvent effect; naphthalimide; isomerization

スピロピランは、通常、溶液中では無色の閉環（SP）体として存在するが、紫外光を吸収することにより着色した開環（MC）体へと異性化し、可視光を吸収することにより SP 体に戻るフォトクロミック挙動を示す。最近では、様々な外部刺激により可逆的な異性化挙動を示す新規スピロピランの開発が、機能性色素合成における重要な課題となっている^[1]。本研究では、ナフタルイミド部位を含む新規スピロピラン分子 **1** を合成し、本分子が、室温・暗所下において溶媒極性の変化にもとづく $SP \rightleftharpoons MC$ 異性化挙動を発現することを見出した。DFT 計算と平衡実験により、溶媒極性の増加にともない MC 体の基底エネルギーが SP 体よりも安定化されることが自発的な MC 体生成の要因となることが分かった。MC 体の吸収波長は溶媒極性の増加にともない短波長側にシフトする。これは、極性溶媒中においては MC 体が負電荷のより安定化された双性イオン体として存在することによる。すなわち、溶媒極性の増加による安定な双性イオン体の生成が、MC 体への自発的な異性化を進めると考えられる。



[1] Y. Shiraishi, S. Takagi, K. Yomo, T. Hirai, *ACS Omega* **2021**, 6, 35619.