

様々なアリアル基を有するチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体の フォトクロミズム

高見 静香* 河合 壯** 山口 忠承*** 入江 正浩****

Photochromism of 1-Thiazolylvinylcyclopentene derivatives having various aryl group

Shizuka TAKAMI* Tsuyoshi Kawai** Tadatsugu YAMAGUCHI*** Masahiro IRIE****

1-Thiazolyl-2-vinylcyclopentene derivatives, 1-[5-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-thiazolyl]-2-(2-methyl-1-pentafluorophenyl-2-propenyl)-perfluorocyclopentene (**1a**) and 1-[5-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-thiazolyl]-2-(2-methyl-2-naphthyl-2-propenyl)pentafluorophenyl-perfluorocyclopentene (**2a**) were synthesized in an attempt to obtain yellow photochromic compounds having low photocycloreversion quantum yields. Their photochromic performance, thermal stability and fatigue resistant property were compared with 1-[5-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-thiazolyl]-2-(2-methyl-1-phenyl-1-propenyl)perfluorocyclopentene (**3a**). Three of thiazolylvinylcyclopentene derivatives (**1a**, **2a** and **3a**) underwent reversible photochromic reactions. Among the three derivatives **1** exhibits superior fatigue resistance. The closed-ring isomers **1b-3b** were found to be thermally stable at 80 °C for more than 240 h.

1. はじめに

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が、分子量を変えずに、吸収スペクトルの異なる2つの異性を可逆的に生成する現象のことである。分子の化学修飾により、紫外光を照射すると無色から黄色、橙色、赤色、青色、緑色と様々な発色する。色調の変化のみならず物性（融点、導電率、屈折率等）が変化するため調光材料、表示材料、記録材料、分子デバイス等への応用が期待できる。^{[1][2][3]} 代表的なフォトクロミック化合物にジアリールエテン誘導体が挙げられ、これらは光異性化に伴う繰り返し耐久性に優れ、両異性が熱的に安定という特徴を有している。^[4] ジアリールエテン誘導体は6π系電子環状分子であり、アリアル部位をA、エテン部位をEとするとジアリールエテン誘導体はAEA型フォトクロミック分子となる。また、ジアリールエテン誘導体のエテン部位をアリアル部位に置き換えたターアリレン誘導

体が報告されている。^[5] このターアリレン誘導体は分子内相互作用(CH-N, S-N, CH-π)が働き光反応性コンフォメーションの安定により光閉環反応量子収率がジアリールエテン誘導体よりも大幅に増加する。また、着色体の吸収波長が長波長シフトを示す。ターアリレン誘導体はAAA型と言える。

近年、1-アリアルビニルシクロペンテン誘導体が新しいフォトクロミック化合物として報告されている。^{[6][7][8][9][10]} これらは、AEE型フォトクロミック分子に対応する。この誘導体は着色体の分子の共役長がジアリールエテン誘導体やターアリレン誘導体と比較して短い。アリアル部位をチエニル基にした1-チエニルビニルシクロペンテン誘導体は、光を照射すると黄色に着色する。^{[6][7]} このことから、光に安定な黄色のフォトクロミック化合物を得るためには最適な分子構造であると判断し、我々は系統的に合成を行ってきた。アリアル部位にオキサゾリル基を用いた誘導体では、残念ながら可逆なフォトクロミック反応が進行しなかった。^[9] 一方、チアゾ

令和4年9月30日受付 (Received Sep. 30, 2022)

*新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

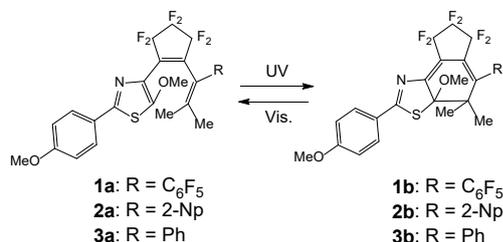
**奈良先端科学技術大学院大学, 生駒市 (Nara Institute of Science and Technology, NAIST, Ikoma, 630-0192, Japan)

***兵庫教育大学, 加東市 (Hyogo University of Teacher Education, Kato, 673-1494, Japan)

****立教大学理学部, 豊島区 (Department of Chemistry, Rikkyo University, Toshima-ku, 178-8501, Japan)

リル基を用いた誘導体では可逆なフォトクロミック反応が進行し、反応点にメトキシ基を導入することで光安定な黄色のフォトクロミック化合物を得ることに成功した。[8],[10]

本研究では、1-チアゾリルビニルシクロペンテン誘導体のアリール部をペンタフルオロフェニル基と2-ナフチル基を導入した**1a**および**2a**を合成し、フェニル基を持つ化合物**3a**と比較検討を行ったので報告する。



2. 実験

2-1 試薬

15wt% *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(*n*-BuLi)は市販品をそのまま使用した。乾燥テトラヒドロフラン(dry THF)は市販品を水素化カルシウムで脱水した後、ナトリウムとベンゾフェノンを加えて加熱還流し蒸留して用いた。乾燥ジエチルエーテル(dry ether)は、市販品をそのまま使用した。

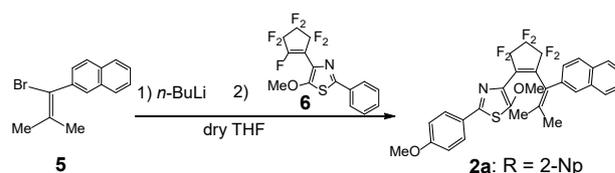
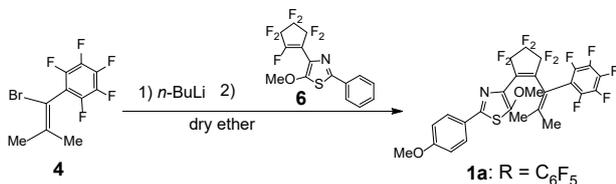
2-2 物性測定

¹H NMRスペクトルはBruker Biospin AVANCE III HD 400 (400MHz) を用いて測定した。内部標準物質としてはTetramethylsilane (TMS)を用いた。スペクトル測定溶媒のトルエンは市販品を用いた。溶液の吸収スペクトルはShimadzu UV-1800 分光光度計を用いて測定した。照射光源には、USHIO 500W 超高圧水銀灯またはキセノンランプを用いた。この光をShimadzu SPG-120S モノクロメータに通すことで単色光を得た。

光閉環反応の量子収率は313 nmで、光開環反応の量子収率は参照化合物の吸収極大波長において測定した。光源には、単色光化したキセノンランプを用いた。参照物質には、フルギドを用いた。

2-3 化合物の合成

化合物**1a**および**2a**の合成はScheme 1 の経路で行った。化合物**4**および**5**は類似化合物の合成を参考にして行った。化合物**6**は既知化合物である。**4**および**5**の無水THF溶液に*n*-BuLi 溶液を入れ**6**を入れて合成した。これら合成反応物の単離精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行い、構造確認は¹H NMR, 高分解能マスペクトルより行った。



Scheme 1.

2-4 合成

1-[5-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-thiazolyl]-2-(2-methyl-1-pentafluorophenyl)perfluorocyclopentene (**1a**)

アルゴン雰囲気下で、化合物**4** (210 mg, 0.698 mmol) の無水 ether 溶液 (7 mL) を -80 °C に調整し、15wt% *n*-BuLi (0.457 mL, 7.33 mmol) を滴下して10分攪拌した。そして、-90 °C に冷やしてから **6** (173 mg, 0.419 mmol) の乾燥 ether 溶液 (5 mL) を入れ3時間攪拌した。水を加えて反応を終了させ、ジエチルエーテルで抽出し、濃縮した残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル : ヘキサン = 2/8) で分離し、目的化合物 **1a** (39 mg, 6.34 × 10⁻⁵ mol) を収率12%で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.35-7.22 (m, 5H), 6.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), HRMS (EI⁺): *m/z* calcd for C₂₆H₁₆F₁₁NO₂S: 615.07261; found: 615.0732.

1-[5-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-thiazolyl]-2-(2-methyl-2-naphthyl)perfluorocyclopentene (**2a**)

アルゴン雰囲気下で、化合物**5** (235 mg, 0.900 mmol) の無水 THF 溶液 (7 mL) を -80 °C に調整し、15wt% *n*-BuLi (0.600 mL, 7.33 mmol) を滴下して10分攪拌した。そして、-100 °C に冷やしてから **6** (189 mg, 0.450 mmol) の乾燥 ether 溶液 (3 mL) を入れ2時間攪拌した。水を加えて反応を終了させ、ジエチルエーテルで抽出し、濃縮した残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離し、目的化合物 **2a** (38 mg, 6.50 × 10⁻⁵ mol) を収率14%で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65-7.86 (m, 5H), 7.40-7.50 (m, 3H), 6.85-6.90 (m, 2H), 4.04 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), HRMS (EI⁺): *m/z* calcd for C₃₀H₂₃F₆NO₂S⁺: 575.1348; found: 575.1350.

3. 結果および考察

3-1 化合物**1**と**2**の光吸収スペクトル変化

Figure 1に **1** と **2** のトルエン溶液中での光吸収スペクトル変化を示す。**1a** および **2a** の最大吸収波長は、それぞれ323 nmと321 nmであった。これに313 nmの紫外光を照射すると可視域領域での吸収が増加しその時の最大吸収波長はそれぞれ428 nm と 427 nm とほぼ同じ値を示し黄色に着色した。次に420 nm 以上の可視光を照射すると光退色に **2b** は10分以上必要だったが、**1b** では3分前後で光退色が進行し違いが見られた。また、双方の光転換率は97%, 98%と高い値を示した。

1b と **2b** の最大吸収波長は、フェニル基をもつ着色体 **3b** の最大吸収波長 424 nmと比較して4 nmしか長波長シフトを示さなかった。そこで、**3a** と **3b** の構造最適化を検討したと

ころ、フェニル基とオレフィン部位とが直行していることが確認できた。Figure 2 に構造最適化の結果を示す。このことから、ペンタフルオロフェニル基や2-ナフチル基も同様にオレフィン部位に対して直交した構造を取り、そのため着色体の最大吸収波長に大きな差がみられなかったと考えられる。

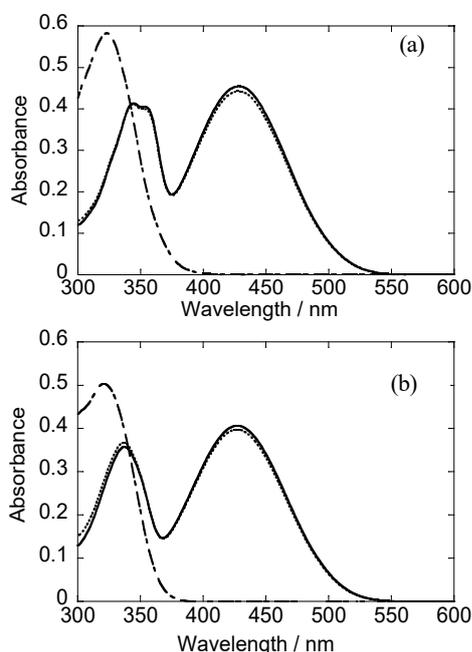


Figure 1. (a) 1のトルエン溶液中 (2.58×10^{-5} M) および (b) 2のトルエン溶液中 (2.14×10^{-5} M) の吸収スペクトル変化: 破線は開環体、実線は閉環体、点線は光定常状態 (313 nm) を示す。

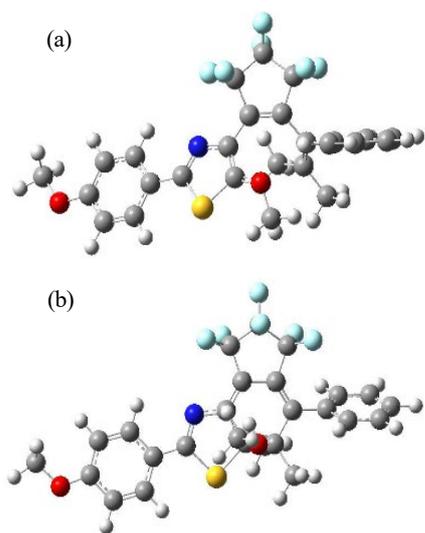


Figure 2. 3aと3bのCAMB3LYP/6-31 G(d,p)法を用いた最適化構造

3-2 化合物 1-3 のフォトクロミック特性

Table 1に化合物 1-3 の光閉環反応量子収率、光閉環反応量子収率および光転換率を示す。1a と 2a の光閉環反応量子収率は 0.24 と 0.16で、3 の 0.20 と比べてほぼ同じ値を示した。また、これまで報告されているチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体の光閉環反応量子収率は概ね0.20前後であり、オレフィン部位のアリール部位を変更しても同様の結果とな

った。一方、1bと2bの光閉環反応量子収率はそれぞれ0.014と0.0040であった。電子求引性であるペンタフルオロフェニル基を持つ1bが、2b(0.0040)や3b(0.0042)と比較して増加した。ジアリールエテン誘導体では、電子求引基や電子供与基の導入で光閉環および光開環反応量子収率に相違が見られるが、^[11]チアゾリルビニルシクロペンテン誘導体では、オレフィン部位に置換したアリール基が直交するため置換基効果が現れにくいと推測する。

Table 1. 化合物 1, 2 および 3 のトルエン溶液中での最大吸収波長、光反応量子収率と光変換率

compd	$\Phi_{a \rightarrow b}$	λ_{\max}/nm	$\Phi_{b \rightarrow a}$	λ_{\max}/nm	conversion
1	0.24	323	0.014 (416 nm)	428	0.97
2	0.16	321	0.0040 (416 nm)	427	0.98
3	0.20	322	0.0042 (416 nm)	424	0.95

3-3 化合物1-3の繰り返し耐久性と着色体の熱安定性

Figure 3 に着色体 1b-3b の80 °Cでの熱退色変化を示す。240 時間以上、吸光度の減少はほとんど見られず優れた熱安定性を示した。これは、他のチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体と同様であり、^{[8],[10]}AEE型フォトクロミック化合物の特徴と言える。

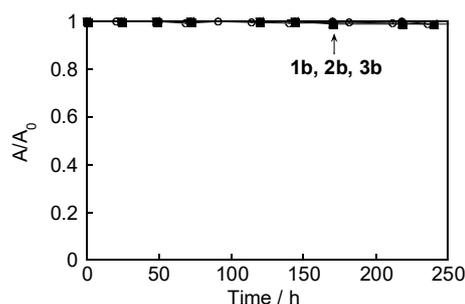


Figure 3. 1b (●), 2b (■) and 3b (○)の80 °Cにおける熱安定性。

AEE型のジアリールエテン誘導体の繰り返し耐久性は、ジベンゾチエニルエテンが1万回以上の高い耐久性を有することが知られている。^[4]また、近年では、ジチエニルエテンのフェニル基に電子求引基を有する誘導体の耐久性が向上することも報告された。^[12]一方、チアゾリルビニルシクロペンテン誘導体の繰り返し耐久性は低く約20回程度であり、化合物 1は電子求引基のペンタフルオロフェニル基を有するので耐久性の向上が期待できる。Figure 4に化合物 1-3 のフォトクロミック反応の繰り返し耐久性を示す。3つの化合物の中では、1の耐久性が良く20回以上の耐久性を示した。対して、ナフチル基をもつ 3 は10回程度であった。電子求引性の効果は出ているように見えるが、メチル基およびメトキシフェニル基を持つ誘導体でも20回程度の繰り返し耐久性が見られる。以上のことから、チアゾリルビニルシクロペンテン誘導体のオレフィン部位の置換基効果については、ジアリールエテンほど大きな効果は見られないことが分かった。

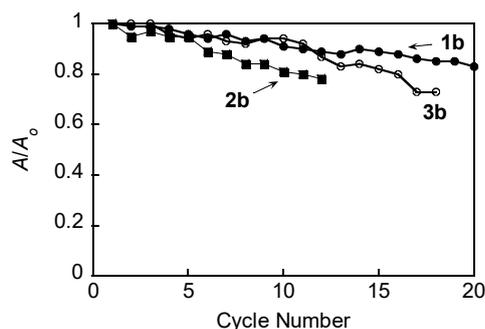


Figure 4. 1b (●), 2b (■) および 3b (○) の繰り返し耐久性.

4. 結論

本論文では、AEE型フォトクロミック化合物のチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体のフォトクロミック挙動について、オレフィン部位のアリール置換基に着目して報告した。電子求引性のペンタフルオロフェニル基を持つ **1**、共役長が拡張した2-ナフチル基を持つ **2** は、フェニル基を持つ **3** と同様に良好なフォトクロミック反応が進行し高い光転換率を示した。光開環反応量子収率はいずれも0.20前後であったが、光開環反応量子収率については電子求引性基を持つ**1b**が0.012と電子供与性を持つ**2b**、**3b**と比較して向上し置換基効果が見られた。着色体の熱安定性は非常に高く80 °Cで240時間以上安定であった。繰り返し耐久性は**1b**が高く約20回以上であった。以上のことから、AEE型フォトクロミック化合物のチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体に適切な置換基を導入することで光反応性（光開環反応量子収率および繰り返し耐久性）の制御が可能であることが分かった。

5. 謝辞

本研究は、特定領域研究「フォトクロミズム」(No.471)、新学術領域研究「高次複合光応答」(No.2606)、基盤研究C(No.19K05639)の支援を受け行われたものです。高分解能マスペクトル測定は、京都大学の東口顕士先生、¹H NMR測定は本校の高度技術教育研究センター管理下、堤主計先生のご尽力を賜りました。この場で、感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [2] 日本化学会編、有機フォトクロミズムの化学、季刊化学総説、学会出版センター、**28** (1996).
- [3] 監修：入江正浩、関 隆広、フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料、シーエムシー出版、(2011).
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **114**, 12174-12277, (2014).
- [5] a) T. Kawai, T. Iseda, M. Irie, *Chem. Commun.*, 72-73, (2004). b) S.

- Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1-5 (2011).
- [6] A. Peters, C. Vitols, R. McDonald, N. R. Branda, *Org. Lett.* **5**, 1183-1186 (2003).
- [7] a) Y. Yokoyama, H. Nagashima, S. Shrestha, Y. Yokoyama, K. Takada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 355-361, (2003). b) S. Shrestha, H. Nagashima, Y. Yokoyama, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 363-367 (2003).
- [8] S. Takami, M. Irie, *Tetrahedron* **60**, 6155-6161, (2004).
- [9] 高見静香、山口忠承、入江正浩、新居浜工業高等専門学校紀要、第48巻、23-26, (2012).
- [10] S. Takami, A. Shimizu, K. Shimizu, R. Miyoshi, T. Yamaguchi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1059-1064 (2013).
- [11] a) M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *Cryst. Growth Des.* **3**, 847-854, (2003). b) M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.*, **60**, 8305-8309, (1995).
- [12] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2738-2747 (2015).