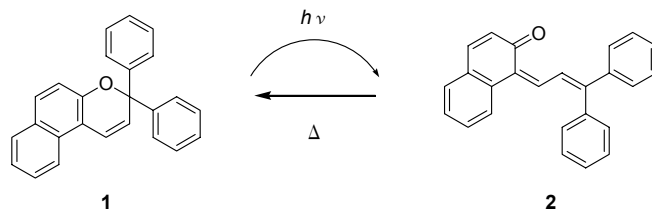


クロメン誘導体の高圧下における閉環反応について

電気・電子工学系 高橋 徹, 大賀 恭, 浅野 努

1. はじめに

フォトクロミック化合物であるクロメン類の 3,3-diphenyl-3*H*-benzo[*f*]chromene (Scheme 1) の **1** は、光照射により **2** の着色体である開環体を生成し、熱的に安定な **1** の無色透明な閉環体に戻る。酢酸メチルやエタノールなどの溶液中における反応機構を解明する手段として、活性化体積を求める方法がある。溶液中の圧力を変化させて閉環過程の反応速度を求め、圧力依存性を測定して活性化体積を求め、その反応機構について考察する。酢酸メチルやエタノールなどの低粘性溶媒とは異なり、高圧にすることによって、より粘度が増す高粘性溶媒中での圧力依存性は、低粘性溶媒中のそれとは異なっていた。例えば glycerol triacetate (GTA) は、25°C で 600 MPa においては、数千 Pa·s 以上の粘度を示す。この溶液中における圧力依存性は、低圧領域においては低粘性溶媒と同様の傾向を示すが、高圧領域の高粘性条件下においては、強い反応の抑制がみられる動的溶媒効果が観測された。これらについて報告する。



2. 実験方法

試料を溶媒に溶かし、濃度をおよそ $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ にした溶液を内部セルに入れる。その内部セルを光学窓付き圧力容器にセットし、所定の温度と圧力にした後、キセノンフラッシュによる光照射によって生成した開環体 **2** が、熱的に安定な閉環体 **1** に戻る過程について **2** の吸収極大波長 (448nm) の吸光度の時間変化を追跡し (1) 式にあてはめ一次反応速度定数 k_{obs} を求めた。温度は 15°C から 55°C まで 10°C おきに測定し、圧力は大気圧下から 600 MPa まで 30 MPa 毎に加圧して測定を行った。反応は、いずれの条件下においても一次速度式に従った。

$$A_t - A_\infty = Ce^{-k_{\text{obs}}t} \quad \dots \dots (1)$$

3. 結果と考察

遷移状態理論に基づいて反応速度定数と圧力の関係は、式 (2) のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V_0^\ddagger}{RT} \quad \dots \dots (2)$$

測定した反応速度定数を式 (3) にあてはめ、式 (4) より活性化体積 (ΔV_0^\ddagger) を求めた。

$$\ln \frac{k_p}{k_{0.1}} = aP + b \ln(1 + cP) \quad \dots \dots (3)$$

$$\Delta V_0^\ddagger = -(a + bc)RT \quad \dots \dots (4)$$

低粘性溶媒である酢酸メチル中では、図1のように圧力の増加とともに反応は加速しており、負の活性化体積の値で、およそ $-8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。この反応においては、カルボニル基周辺の脱溶媒和による体積増加よりも環化過程で生じる体積減少が勝っているためだと考えられる。一方、高粘性溶媒であるGTA中では、図2のように低圧領域では、酢酸メチルと同様に反応は圧力の増加にともない加速されるが、高压領域でなおかつ低温になるほど、言い換えれば溶媒の粘度が高くなるほど、反応が強く抑制されていることがわかる。これは、圧力増加に伴う溶媒粘度の増加のため反応分子の動きが抑制されたことによる、動的溶媒効果であると考えられる。

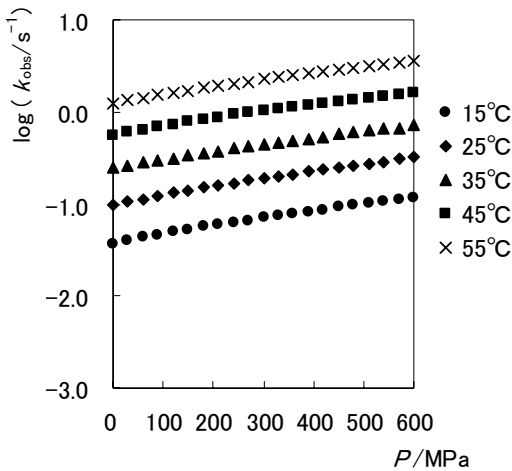


図1. 酢酸メチル中における圧力依存性

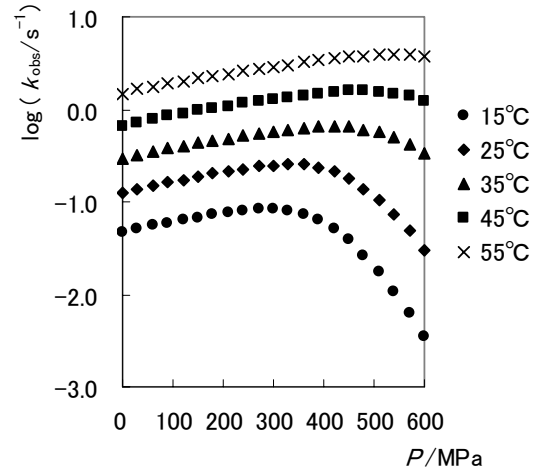
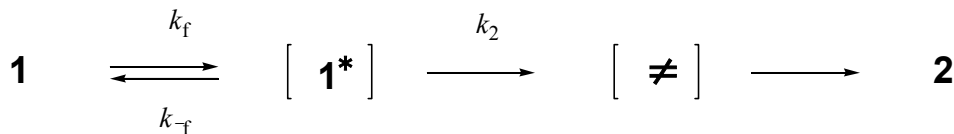


図2. GTA中における圧力依存性

動的溶媒効果の測定結果は、化学座標と媒体座標が独立した二次元座標モデルにより解析を行うが、Scheme 2 はそれを近似したものである。Scheme 2 において、第一段階は溶媒再配列の段階で、第二段階は化学的な構造変化の段階を表す。 $\mathbf{1}^*$ とは遷移状態を安定化する溶媒和殻に囲まれた $\mathbf{1}$ を意味する。溶媒の熱揺らぎが十分に速い場合律速段階は第二段階であり k_{obs} は(5)式で表される。 k_{obs} は観測される速度定数であり、 k_{TST} は、遷移状態理論(TST)が成立すると仮定したときの速度定数である。そして、溶媒粘度が増加するにつれて、律速段階は次第に第一段階へ移行し k_{obs} は(6)式で表されるようになる。 k_f は、溶媒揺らぎ律速速度定数である。そして、中間領域においては $\mathbf{1}^*$ の濃度に対して定常状態近似を適用すると(7)式が得られる。



Scheme 2

$$k_{\text{obs}} \approx \frac{k_f k_2}{k_{-f}} = k_{\text{TST}} \quad \dots (5)$$

$$k_{\text{obs}} \approx k_f \quad \dots (6)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{TST}}} + \frac{1}{k_f} \quad \dots (7)$$

これらのことから、低粘性溶媒中では活性化体積によりその反応機構を考察することができる。また、高粘性溶媒中では動的溶媒効果が観測され、GTAと同じく高粘性を示す他の溶媒中でも同様の結果が観測された。

参考文献

Y. Goto, K. Sugita, T. Takahashi, Y. Ohga, and T. Asano, *Chem. Lett.*, **32**, 618(2003).