

静岡大学博士論文

フルギド誘導体のフォトクロミズムと その応用に関する研究



平成5年4月

友田昭彦



フルギド誘導体のフォトクロミズムと
その応用に関する研究

目次

第1章 緒言	
1-1 研究の背景	1
1-2 研究の目的	10
1-3 本論文の概要および構成	13
第2章 フルギド誘導体の合成	
2-1 はじめに	17
2-2 ヘテロ環型フルギドの合成	19
2-3 電子供与性基の導入されたヘテロ環型フルギドの合成	38
2-4 ベンゼン環型フルギドの合成	48
2-5 まとめ	56
第3章 吸収スペクトル特性および光応答性	
3-1 はじめに	62
3-2 吸収スペクトル特性	65
3-2-1 吸収スペクトル測定について	65
3-2-2 希薄溶液中における吸収スペクトル特性	67
3-2-3 PMMA薄膜中における吸収スペクトル特性	86
3-2-4 まとめ	89
3-3 光応答性	91
3-3-1 光反応量子収率の測定	91
3-3-2 ヘテロ環型フルギドの光反応量子収率	92
3-3-3 ベンゼン環型フルギドの光反応性	98
3-3-4 まとめ	101
第4章 保存安定性	
4-1 はじめに	105
4-2 フルギド薄膜サンプルの作成および評価法	106
4-3 保存安定性	107
4-4 まとめ	114
第5章 発消色繰り返し耐久性	
5-1 はじめに	116
5-2 繰り返し耐久性の評価	116
5-3 希薄溶液中における繰り返し耐久性	117
5-4 PMMA薄膜中における繰り返し耐久性	124
5-5 まとめ	129

第6章 光ディスク記録媒体としての評価

- 6-1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・132
- 6-2 ディスク作成および記録評価・・・・・・・・133
- 6-3 フルギド濃度と再生信号CNR・・・・・・・・135
- 6-4 応答性・・・・・・・・・・・・・・・・・・137
- 6-5 記録読み出し安定性および書き換え安定性・・・・・・・・140
- 6-6 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・142

第7章 ホログラム記録への応用

- 7-1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・144
- 7-2 ホログラム試料の作成およびその吸収スペクトル特性・・・・・・・・144
- 7-3 記録およびホログラム特性評価・・・・・・・・146
- 7-4 フラン環型フルギド1を用いた無変調ホログラムの作成・・・・・・・・148
- 7-5 フルギドの再生光照射によるホログラム特性の変化・・・・・・・・150
- 7-6 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・153

第8章 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・155

謝辞

付記

第1章 緒言

1-1 研究の背景

フォトクロミズムとは2つの状態を可逆的に生成する現象のことであり、その2状態においては吸収スペクトルが異なり、従って色調の変化を伴う。

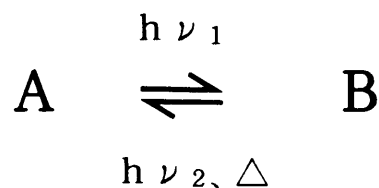


Fig. 1-1 Photochromic reaction

フォトクロミック反応は上式で定義される¹⁾、²⁾。すなわち、フォトクロミック分子Aは ν_1 の振動数の光を吸収し、光化学的に構造変化を生じ、分子Bに変化する。分子Bは ν_2 の振動数の光または熱により元の分子Aに戻る（多くのフォトクロミック反応において $h\nu_1$ は紫外光、 $h\nu_2$ は可視光であり、光照射によって生成する分子B（着色状態）は熱的に不安定であることが多く、そのためこの状態を準安定状態と呼ぶことがある）。このような可逆的な反応により色が変わる材料を一般にフォトクロミック材料と称している。

フォトクロミック材料の分類として、まず有機および無機材料に分けることができる。無機材料としてはガラス中に分散したハロゲン化銀(AgClなど)、CdOを含むほうけい酸ガラス(CaO-B₂O₃-SiO₂)などがあり¹⁾、これらは紫外光の照射により発色し、可視域に幅広の吸収を示す（暗所に放置すると元の色へ戻る）。そして、この特性(光量調節機能)を利用して眼鏡レンズ(サングラス)等への応用が計られている。また、MoやFeがドーブされた金属酸化物もまたフォトクロミズムを示すことが知られており、最近、ポリモリブデン酸アンモニウム塩を用いた研究によってこの光発色がMo⁶⁺からMo⁵⁺への光還元によるものであることが示された（生成した発色種は酸素存在下、暗所

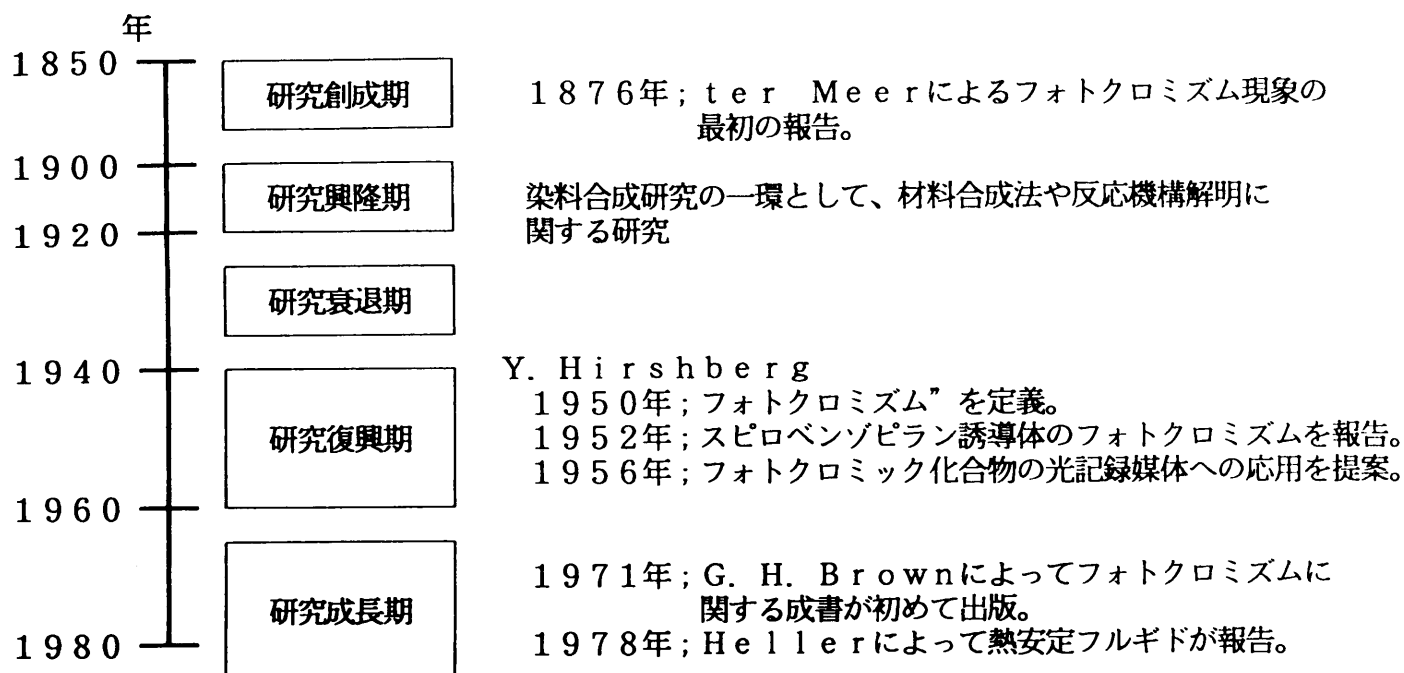


Fig. 1-2 Studies of photochromic compounds, from 1850 to 1980

大し、それに伴って反応機構解明を含む研究分野の広がりも見られた。発刊された成書は1970年以前に発表されたフォトクロミック化合物を反応メカニズムごとに新たに分類し、研究の系統化を図っている。また成書の中で特に注目されるのはスピロベンゾピラン誘導体に関する報告例の多さであり、Hirshbergが示したスピロピラン誘導体のメモリとしての提案がフォトクロミック材料研究の拡大に大きく寄与したことがうかがえる。そして、1981年にHellerによって開発されたヘテロ環型フルギド⁷⁾は、従来熱的に不安定であった着色体構造(図1-3)を安定化させた化合物として注目を浴びた。この報告では100℃においても着色体(C)からの戻り反応は認められず、他にはない優れた熱安定性を有していることが示された。Hirshbergの光記録材料としての提案は、そのフォトクロミック化合物(スピロピラン)が熱的に不安定であったために記録された情報を長期に渡って保存することができず実現には至らなかったが、Hellerのヘテロ環型フルギドはこの不足を補う特性(図1-3(C))に示したように結合開裂位置において存在する2つの嵩高いメチル基は同一方向、紙面に対して垂直に向いており、その結合開裂の様式(共旋的-光化学的、逆旋的-熱的)によって立体障害の程度に差が生じ、光的にのみ反応が起こる)を有していると考えられ、フォトクロミック材料の応用、特に光記録材料への応用の観点から大きな関心を呼んだ。

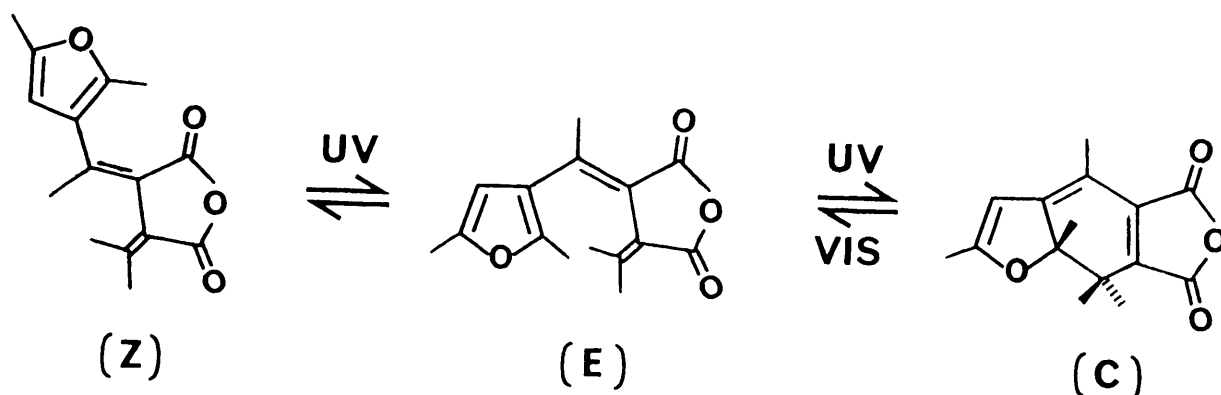


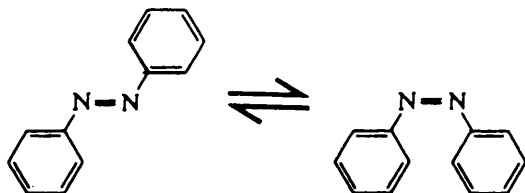
Fig. 1-3 Photochromic reaction of 3-Furyl fulgide 1

図1-4に主なフォトクロミック化合物の反応式を反応形態別にまとめた。まず、幾何異性化反応による例としてアゾベンゼンやインジゴが挙げられる。これらの化合物の特徴としては合成が容易である反面、2つの異性体間での吸収スペクトルの分離性、吸収波長（E異性体の長波長吸収化が必要とされる）やZ-異性体の熱的安定性などが問題となっており、記録媒体としての応用を考える上で解決されなければならない課題は多い。また、互変異性化反応ではサリチリデンアニリンをその代表例としてあげた。特徴としては光異性化による構造変化が少ないことから反復使用性（繰り返し耐久性）に富むと考えられるが、ケト型（着色型）が熱的安定性に乏しく、この改善が必要とされる。電子環化反応（原子価異性）ではフルギドとスチルベン誘導体はその代表例である。これらの誘導体もまたフォトクロミズムに伴う構造変化が少ないことから繰り返し耐久性に優れていると考えられる。特にフルギドは着色体の熱安定性に優れており、他のフォトクロミック化合物と比較して際だった長所を有していると考えられる。次にイオン解離反応によってフォトクロミズムを示すスピロベンゾピラン誘導体の反応式を記した。スピロピランについては膨大な数の研究例が報告され¹⁾、²⁾、その結果、この系統の化合物については着色体の吸収波長がバラエティーに富み、かつ高いコントラストを示し、発色速度も高いなど優れた特性を有していることが明らかとなった。また、これらの報告例をもとにさらに分子修飾（ヘテロ原子の変化など）をおこない吸収波長を変化させることができ、長波長吸収化（半導

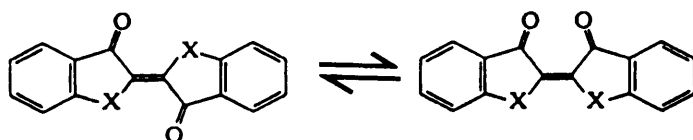
体レーザー発振波長感受性)に適した材料であることも近年示された⁸⁾。しかしながら、その一方で繰り返し耐久性や保存安定性に乏しく(20回程度の光照射繰り返しによって疲労破壊される)、これらの改善が実用化(メモリへの応用)のためには必要であることもあわせて示された。

(1) 幾何異性化反応

アゾベンゼン

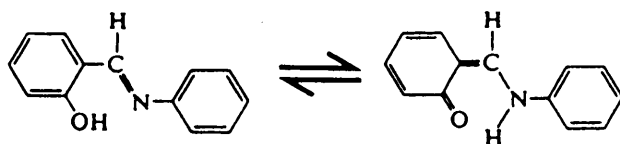


インジゴ



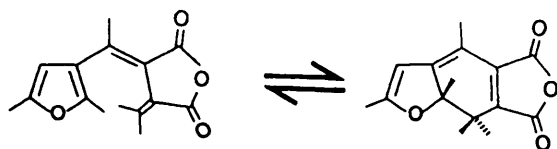
(2) 互変異性化反応

サリチリデンアニリン

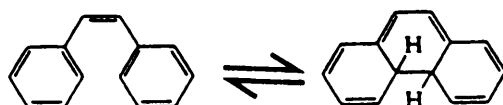


(3) 電子環化反応

フルギド



スチルベン



(4) イオン解離反応

スピロベンゾピラン

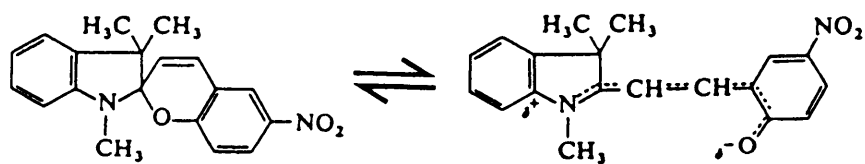


Fig. 1-4 Photochromic compounds and reactions

表1-1には、光記録媒体を目指して開発が進められてきたフォトクロミック材料の性能値をまとめて示した(1992年現在)。フォトクロミック材料の光記録媒体への応用の上で、まず保存安定性の確保(図1-1、着色状態の熱的安定化)が必須であり、この課題の解決を目指して材料開発が行なわれた。開発の方向としては大きく2つに分けることができる。一つは熱的に不安定なフォトクロミック化合物を分子集合体として安定化させる方向であり、他の一つは分子構造によってその安定性を確保する方向である。前者の多くはスピロピラン誘導体で試みられ、高分子液晶化⁹⁾あるいは蒸着膜¹⁰⁾やJ会合体形成(LB膜¹¹⁾)といった手法がとられた。スピロベンゾピランはイオン解離型のフォトクロミック反応を示し、その着色体は図1-4に示したとおりイオン性を有している。そのため蒸着膜や会合体では分子間での相互作用が大きく、それが熱異性化(熱的な消色)の速度に影響を与え、保存安定性が向上したものと考えられている。一方、後者においてはフルギドやジアリールエテン¹²⁾といった化合物が開発され、着色状態の安定化が試みられた。そして、これらの研究によって熱的な安定性は向上し、長期(数年以上)に渡って情報が保存できることが示された。また、吸収スペクトル特性では吸収波長域をレーザー発振波長(主に半導体レーザー)にマッチングさせる方向、すなわち民生用レーザーによって記録および読み出しを行なえる書き換え型光記録媒体を目指す方向とスピロピラン積層LB膜に代表される波長多重化、すなわち高密度記録媒体を目指す方向とにわけられる。長波長吸収化が達成された例としてスピロベンゾチオピランとジアリールエテンがある。

Table 1-1 光記録媒体を目指した有機フォトリソグロミック材料開発の現状

フォトリソグロミック特性/ フォトリソグロミック材料	吸収スペクトル 特性	保存安定性	着色線り返し 耐久性	光応答性 (記録、消色)	非破壊読み 出し性	記録特性
スピロピラン誘導体 スピロベンゾチオピラン (1985年)	チオピラン環の導入に より半導体レーザ感受性 (780nm)	熱安定性 に乏しい	記録によって 色素の部分的分解	80~150 mJ/cm ²	不明	CNR; 54dB以上
スピロベンゾチオピラン の高分子液晶化 (1990年) ヒドロキシ スピロベンゾピラン蒸着膜 (1989年)	半導体レーザ感受性 (780nm)	室温150日 以上	不明	350~500 mJ/cm ²	10 ³ 回	CNR; 27dB
スピロベンゾピランLB膜 (1992年)	He-Neレーザ 感受性 (633nm)	室温2年以上	10 ² 回以上	不明	不明	CNR; 55dB以上
ジアリールエテン誘導体 (1992年)	J会合体形成による 波長多重化(多重度5)	室温4年以上	10 ³ 回 (希薄溶液中)	10mJ/cm ²	10 ⁴ 回	不明
	半導体レーザ感受性 (780nm)	80℃、 90日以上 (希薄溶液中)	10 ³ 回 (希薄溶液中、 脱酸素条件)			

そしてスピロピランの動的記録特性(光ディスクとしての)が逐次評価され、光応答性や再生信号の性能値(CNR)が示された。記録特性としては50dBが良質な信号の目安であると考えられている。

(光ディスク)

一方、光記録材料は図1-5に示したように1970年代にプラスチックの凹凸成型による再生専用型が製品化され、市場を席卷する勢いを見せた。ついで、購入後でも部分的な記録が可能である追記録可能型(追記型:記録することはできるが消去は不可)の開発が進められ、金属薄膜や高い反射率を有する有機色素を用いたディスクの試作が行なわれた。そして、それらの製品化の目途とともにユーザーニーズに答えた光ディスクとして次に書き換え型の開発が始められた。光磁気型や相変化型記録(いずれも無機材料)の開発発表が相次ぎ、書き換え型材料研究が活況を呈する状況となった。

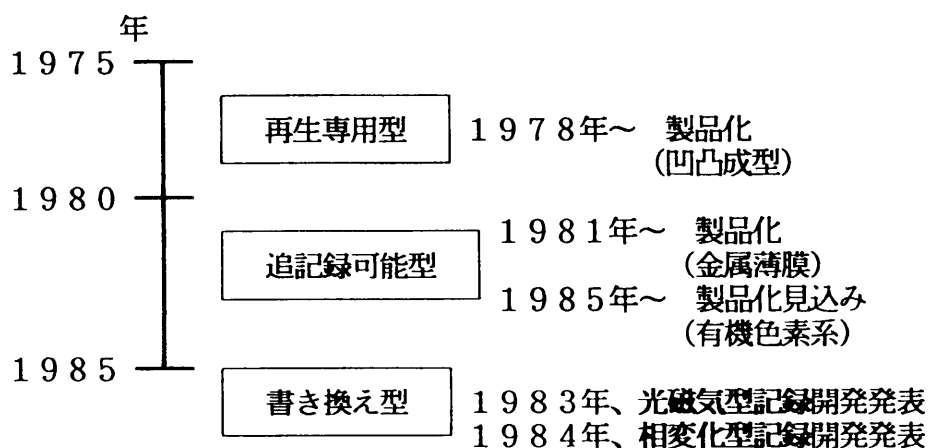


Fig. 1-5 The development of optical disks

そして、追記型記録材料としてのメリットがすでに認識されていた有機色素を書き換え型においても用いる動きが見られた。そのうちの1つが有機フォトクロミック材料である。記録媒体が有機材料であることにより、ディスク上での塗布薄膜形成が可能であり、生産コストの低減を計ることができる。また、その分子構造は無機材料とは比較にならないほど多様であり、色調変化は一般に大きく、

かつ分子構造によって制御することが可能である。また記録媒体がフォトクロミック材料であることにより、従来にはないフォトンモードでの記録を行なうことができる。表1-2にこれらの記録媒体の機能や記録原理を示した¹³⁾。追記型ではすべてがヒートモード（ディスク上に照射されたレーザー光を熱エネルギーに変換し、記録を行なう）であり、書き換え型においても相変化型や光磁気型ともヒートモードによって記録が行なわれている。有機フォトクロミック材料の大きな特長は光化学反応を利用したフォトンモードでの記録が行なえることであり、これが分子構造の変化に由来するためレーザーから照射された光をディスク上に集光させることによってより高い密度での記録が可能となる。一方、無機系のフォトクロミック材料ではガラス組成物中に分散したハロゲン化銀等が知られているが、一般に色調変化が少なく、逆反応（消色、記録）速度が小さい。また使用される材料に重金属系が多く、民生用の記録媒体としてはその毒性が問題となるなど記録材料としては課題が多いと考えられる。したがって、これらの理由により、有機フォトクロミック材料は無機材料と比較しても書き換え型記録材料として好適と考えられ、かつ大きな期待を担うこととなった。

Table 1-2 光ディスクの分類

機能	記録原理	材料
再生専用	基板凹凸成型	
追記型	ヒートモード 穴開け型 基板変形型 バブル形成型 相変化型	有機色素等 有機色素／反射膜 ポリマー／有機色素 Te-TeO ₂
書き換え型	ヒートモード 相変化型 光磁気型 バンプ形成型 フォトンモード 光吸収型 PHB型	TeO _x 、Te-Sb Tb-Fe-Co ポリマー／有機色素 フォトクロミック材料 ポルフィリン等 有機色素

1-2 研究の目的

本研究は1986年に着手された。研究開始時において著者の属するヤマハ株式会社においてはコンピュータ事業の急速な進展が見られ、情報記録媒体に関する研究の必要性が認識され始めていた。表1-2中に掲げた光磁気型ディスクも注目され活発な研究が展開されていたが、さらなる記録密度の向上および低コスト化を狙う事業の方向性、さらに次世代基盤技術の蓄積といった要求を十分満足するものではなかった。有機フォトクロミック材料は1-1において述べたように、その変化は分子構造に由来しており記録に用いられるレーザから照射された光をディスク上に集光させることによって高い密度での記録が可能である。また、さらにフォトクロミック材料をディスク上に多層に重ね合わせることでその記録密度を倍増させることも可能とされている¹⁴⁾。そして高分子媒体に対して相溶性を有しており、塗布式で簡便に記録層を形成することができ、製造コストの低減を計ることができる。そして、有機材料の多様性（有機合成技術によりさまざまな分子構造の構築が可能）は有機フォトクロミック材料の場合、1つの分子構造がそのまま記録素子に対応しているために、その物性に大きな変化を引き起こすことができ、さらに将来的には分子素子としての展開も可能であると考へた。以上の理由により書き換え型光記録媒体研究テーマとして有機フォトクロミズム材料を選択し、その検討を行なうこととした。

書き換え型光記録媒体としての有機フォトクロミック材料に要求される性能としては主に以下のことが挙げられる。

- (1) 半導体レーザ発振波長適合性
- (2) 記録の保存安定性
- (3) 繰り返し耐久性
- (4) 高感度
- (5) 高速応答性
- (6) 高分子媒体相溶性
- (7) 非破壊読み出し性

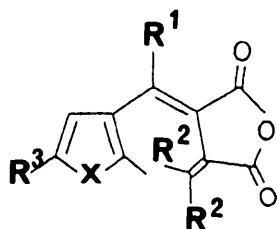
まず、現在のところ、民生用として使用できる光源が半導体レーザーに限られていることから、近赤外域（780 nm）に着色したフォトクロミック材料が高い吸収を有することが求められる（通常、フォトクロミック反応を利用した光記録では発色したフォトクロミックフィルム等に可視光線を照射することにより消色させ、記録をおこなう。そして、その着色、消色状態の吸光度差を検知して情報の読み出しを行なう）。そして記録された情報の保存安定性の見地からはフォトクロミック反応における2つの状態は熱的に安定（10～20年以上）でなければならない。また、繰り返し耐久性は記録および消去の書き換え安定性を意味し、フォトクロミック分子の紫外および可視光に対する光化学的安定性の向上が求められる（ 10^3 ～ 10^6 サイクル以上）。また記録された情報の高速転送速度を実現するためにはフォトクロミック反応の速い応答性が望まれ、高い光反応量子収率を有する材料が求められている。また非破壊読み出し性は記録された情報を破壊することなく読み出せる機能を意味し、フォトクロミック反応においてレーザー照射波長や光強度等にしきい値の存在が必要とされる。

フォトクロミック材料の光記録媒体への応用に関する研究を開始するにあたってこれらのフォトクロミック誘導体を俯瞰し、研究対象の絞り込みを行なった。記録媒体への応用には解決されなければならない課題、(1)～(7)があるが、その高い可能性を持った化合物の選択が必要であった。本研究が開始された時点(1986年)では、表1-1中スピロベンゾチオピランのフォトクロミズム性およびその記録特性が報告されているのみで、ジアリールエテン等は未発表であり、保存安定性の改善が大きな課題であった。そこで、我々はこの保存安定性というフォトクロミック材料の応用の上で重要な課題として挙げられていた特性に着目し、分子構造から安定性が得られているフルギド誘導体を研究ターゲットとして選択した。記録された情報が長期に渡って保存できる特性(分子構造に由来する)は記録媒体としては必須であるとの認識がその選択のもとにはあった。また、フルギド誘導体については主として合成上の困難さ(低収率)から未開発な部分が多く、日本国内においては栗田ら¹⁵⁾がその分子構造の立体効果について検討を行なっているのみであった。また、フルギドを含めフォトク

ロミック化合物全般についてその記録媒体としての潜在的な可能性が盛んに語られる一方で実際に記録評価された例はほとんどなかった。したがって、これらの理由により、扱うフォトクロミック材料をフルギド誘導体に絞ることとし、研究目的を以下のように設定した。

フォトクロミック化合物としてフルギド誘導体を取り上げ、これに様々な分子修飾を施すことにより光記録材料としてのフルギド誘導体の機能向上を行ない、分子構造と機能との相関を得るとともにその特性を記録媒体としての見地から評価する。

1分子の反応に由来するフォトクロミズム現象を制御する上で分子修飾は非常に有効な手法であると考えられる。栗田ら¹⁵⁾はフルギド構造中置換基R¹およびR²を嵩高い置換基（たとえば図中、R¹をメチルからイソプロピル基へ、R²をメチルからアダマンチリデン基）とすることにより発消色反応速度を高め



ることに成功した（R¹は発色速度に、R²は消色反速度の向上に寄与する）。本研究においても分子修飾が課題解決の上で有効な手法であるとの観点に立ち、主としてヘテロ環構造部分の修飾を試みることにした。フルギド着色体の

吸収は、ヘテロ環から酸無水物部分への分子内電荷移動によるものと考えられ、ヘテロ環構造による電子性の変化（たとえばフラン環をオキサゾールやインドール環へ変化、さらにR³として電子供与性基の導入など）が吸収スペクトル特性に大きな変化を及ぼすことが期待された。また、ヘテロ環にはフォトクロミック反応における結合開裂部位を一部含んでおり、吸収スペクトルのみならず、反応性（光応答性）が変化する可能性も考えられた。また、同時に環の電子性の変化はこの部分が関与する光化学的あるいは熱的な副反応に対する反応性を変化させることが予測され、光化学的安定性（着消色繰り返し耐久性）や熱安定性（保存安定性）に影響を及ぼすことも期待された。

1-3 本論文の概要および構成

(概要)

図1-6には、本研究の概要を研究時期とともに示した。1986年にフルギド誘導体の選択を終え（調査研究）、1986-89年にかけて材料合成を行なった。合成と並行して、得られたフルギドの評価を希薄溶液およびポリマー薄膜中において実施し、その性能把握を試みた。そして、その結果からいくつかのフルギド誘導体を選び、フォトクロミックディスクを試作するとともに動的記録評価を行なった。本論文において述べる内容は主に材料合成、性能評価そして動的記録(光ディスク)評価結果である。

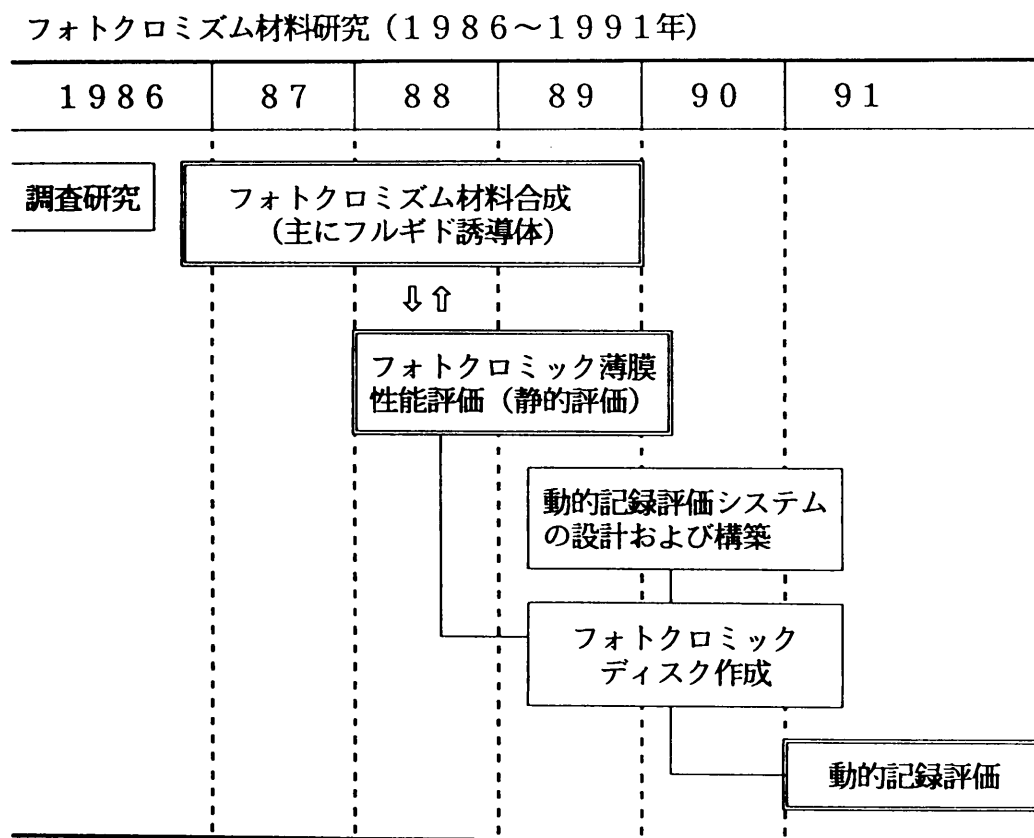


Fig. 1-6 Study of photochromic material, 1986 to 1991

図1-7にはフォトクロミックフルギド研究（材料合成）の流れを記録媒体としての課題とともに示した。研究開始時において従来のヘテロ環型フルギドではヘテロ原子を変化させることにより着色体の吸収スペクトルが変化することが報告されており、この知見からまず実用上第1の課題である半導体レーザ発振波長適合性を達成するためにヘテロ環構造をさらに変化（アゾール環等の導入）させるか、あるいは着色体構造における共役系の伸長（縮合環の導入）を試みた。そしてヘテロ環の電子供与性が高まると吸収が長波長側にシフトする傾向が見出された。この結果を踏まえ、さらに環上へ電子供与性置換基の導入を試み、長波長吸収化そして課題の1つであった半導体レーザ波長適合性を得ることに成功した。また長波長吸収化を検討する一方で、得られたフルギドの（2）保存安定性、（3）繰り返し耐久性、（4）光応答性の検討も同時に行ない、環構造の違いによって安定性が変化し、従来型のフルギドと比較して改善がなされていることを確認した。また、光応答性は光反応量子収率として評価を行ない、ヘテロ環の電子性の変化が反応速度に影響を及ぼすことを初めて明らかとすることができた。

（構成）

第1章、緒言に引き続き、第2章においてフルギド合成の詳細を説明した。そして、得られたフルギドのフォトクロミズム特性を光記録媒体としての課題（吸収スペクトル特性および光応答性、保存安定性、繰り返し耐久性）ごとに第3、4そして5章においておのおの述べた。そして第6および7章ではこのフルギド誘導体を実際に光ディスクへ応用した場合の動的記録評価結果ならびにホログラム記録材料としての評価結果について論じた。また、第8章ではこれらの研究結果の総括を示した。

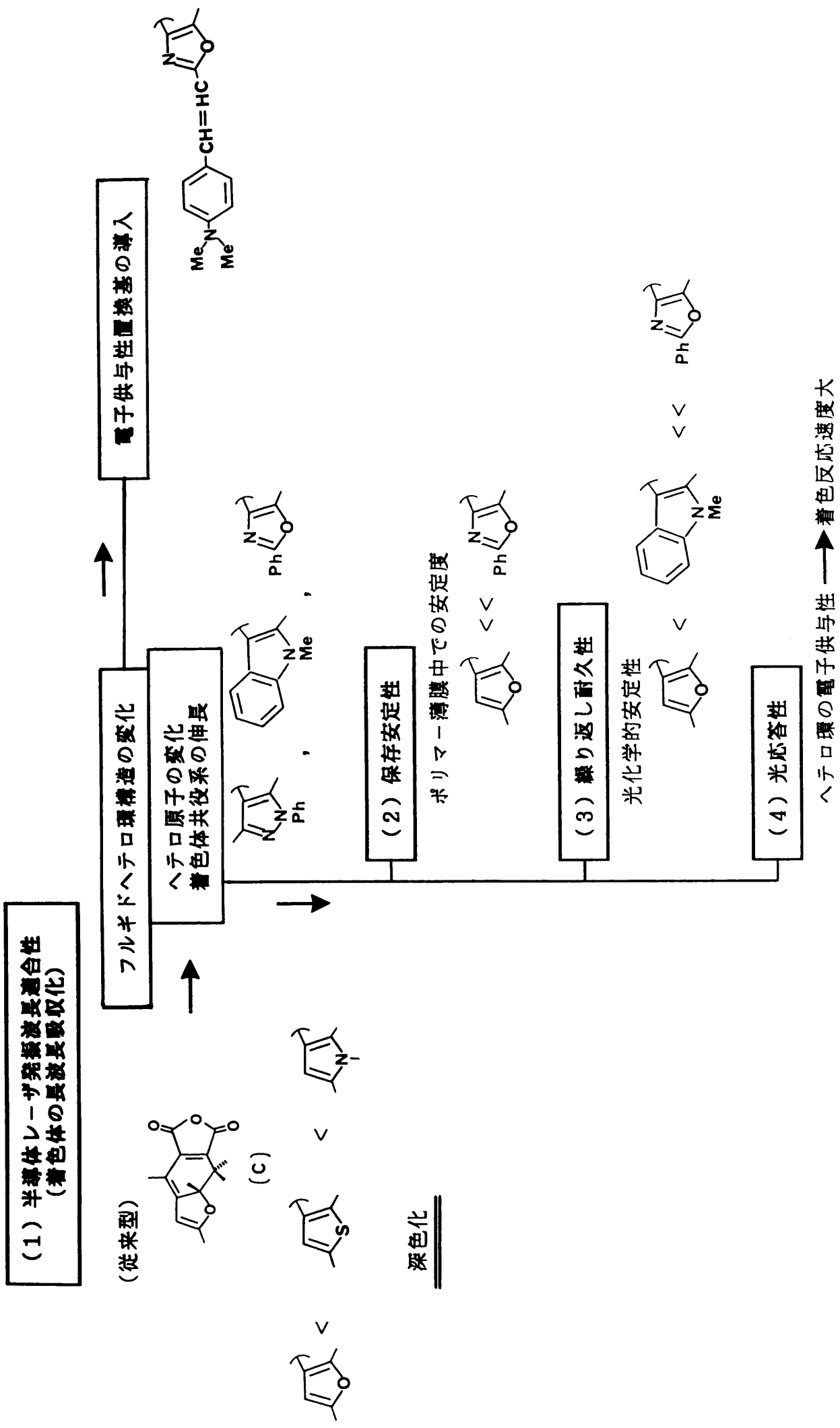


Fig. 1-7 Study of photochromic performance of fulgide, 1986 to 1989

第1章 参考文献

- 1) "Techniques of Chemistry, Vol. 3, Photochromism", ed. by G.H. Brown, Wiley-Interscience, N.Y. (1971).
- 2) "Photochromism, Molecule and Systems", ed. by H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990).
- 3) 山瀬利博、クロミック材料と応用、p. 55、シーエムシー (1989).
- 4) E. ter Meer, *Ann. Chem.*, **181**, 1 (1876).
- 5) H. Stobbe, *Ber.*, **37**, 2236 (1904).
- 6) Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2304 (1956).
- 7) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 202.
- 8) S. Arakawa, H. Kondo, J. Seto, *Chem. Lett.*, **1985**, 1805.
荒川清一、瀬戸順悦、*材料技術*、**7**、7 (1989).
- 9) 長江 偉、シンポジウム; フォトクロミズムの現状と将来展望予稿集、p. 32 (1990).
- 10) 森中 彰、第31回有機エレクトロニクス研究会資料、p. 1 (1989).
- 11) 日比野 純一、次世代産業基盤技術第3回光電子材料シンポジウム予稿集、p. 165 (1992).
- 12) 入江正浩、クロミック材料と応用、p. 3、シーエムシー(1989).
- 13) 松井文雄、高分子機能材料シリーズ 第6巻、光機能材料、p. 435、共立出版(1991)。
- 14) E. Ando, *Thin Solid Film*, **133**, 21 (1985).
- 15) Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, Y. Kurita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1049.

第2章 フルギド誘導体の合成

2-1 はじめに

(フルギド合成法)

フルギドはビスメチレン無水コハク酸の誘導体であり、以下の一般式で定義される¹⁾ (図2-1)。フルギド合成法としては、まずコハク酸ジエステルにアルデヒドまたはケトンを実アルドール型の縮合によって反応させ、生じた半エステルを再びエステル化し2回めの縮合を行なう。そして加水分解、脱水によってフルギド誘導体を得るのが一般的な方法である (図2-2)。

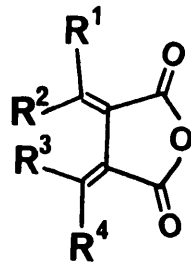
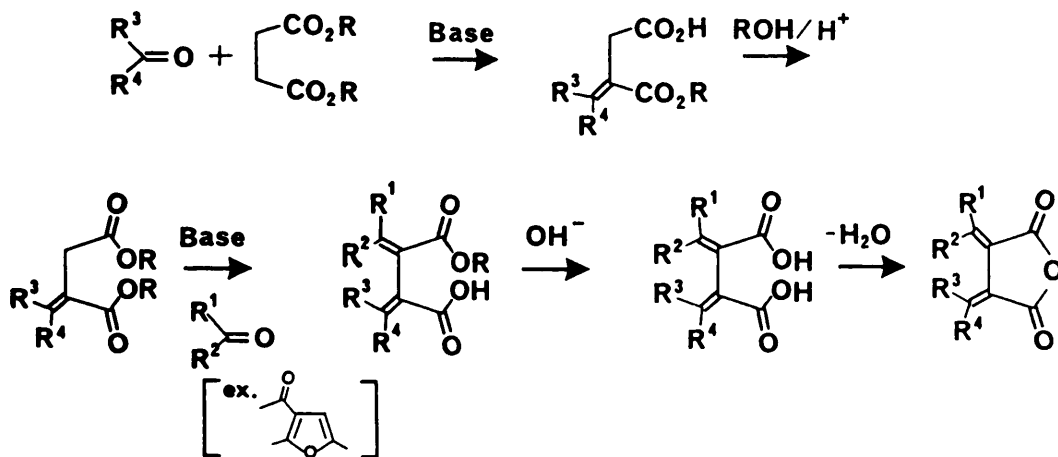


Fig. 2-1 Structure of fulgide



Base/NaOEt, KO^tBu, LDA(Lithium Diisopropylamide)

Fig. 2-2 Synthetic route of fulgide

式中において繰り返される2回のアルドール型の反応はStobbe縮合²⁾として知られており、この反応に用いられる塩基としてはナトリウムエトキシドおよびカリウム t-ブトキシド³⁾が一般的である。Hellerら⁴⁾はヘテロ環型フルギドの合成において第一段めの縮合ではカリウム t-ブトキシドを、ヘテロ環が導入される第二段めの縮合では水素化ナトリウムからナトリウムエトキシドを発生させて用いている。しかしながら、一般にフルギド合成ではその長い合成経路のために収率が低く、その改善が求められている。最近、横山ら⁵⁾は、嵩高いケトンとコハク酸ジエチル誘導体との縮合においてLDA(Lithium diisopropylamide)がフルギド収率の向上に効果のあることを示した。一方、木地ら⁶⁾はパラジウム触媒を用いたカルボニル化による一段合成法を開発し、ある種のヘテロ環型フルギドについては良好な収率で得られることを報告している。本研究においては図2-2に示された方法に従い様々なフルギド誘導体(表2-1、2-2)の合成を行なった。Stobbe縮合(第二段)に使われる塩基としては、水素化ナトリウム、カリウム t-ブトキシドそしてLDAをケトンまたはアルデヒドの反応性に応じて選択し、使用した。

(合成方針について)

緒言において述べたように、まず吸収波長の長波長化を目的としてフルギド構造中ヘテロ環に着目し、ヘテロ原子を変化させるか、あるいは縮合環の導入を計った(表2-1)。そして、その結果ヘテロ環の電子供与性に依りて着色体の吸収が深色シフトすることが明らかとなったため、さらなる長波長化を目指して、ヘテロ環あるいはベンゼン環への電子供与性置換基の導入を試みた(表2-2、図2-6)。

(試薬および測定装置)

使用した試薬は、すべて市販品をそのまま用いた。合成されたフルギドは、融点測定（未補正）、核磁気共鳴スペクトル（JEOL JNM-PX60およびEX-90）、赤外吸収スペクトル（ニコレー510 FT-IR）、紫外可視吸収スペクトル（Hitachi U-3200）測定、元素分析、マススペクトル測定を行ない構造を決定した。

2-2 ヘテロ環型フルギドの合成⁷⁾

合成されたヘテロ環型フルギドの構造式を表2-1にまとめた。フルギドはEまたはZ異性体、あるいはその混合物として生成し、カラムクロマトグラフィーによる分離精製が必要な場合もあった。また、異性体EおよびZはアリアル基とカルボニル基との関係によって区別される。フルギド1、6については文献^{4b)}、⁸⁾に示された方法に従って合成を行ない、融点およびNMR測定値が文献値と一致することを確認した。フルギド3、6、7そして8はすでに報告された⁹⁾、¹⁰⁾化合物であるが、その合成法の詳細が不明であるため融点およびNMR値とともに以下に示した。フルギド誘導体の合成について順次、以下に述べる。

(フルギド2の合成)

2-[1-2、5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-(3-ペンタニリデン)コハク酸無水物、フルギド2。水素化ナトリウム 4.2 g (60% in oil, 0.1 mol)、トルエン100 mlを60℃に保ち、かきまぜながら3-(3-ペンタニリデン)コハク酸ジエチル15 g (50 mmol)および3-アセチル-2、5-ジメチルフラン7 g (50 mmol)を滴下した。滴下終了後エチルアルコールを数滴加え、ガス(水素)発生が終了した後放冷し反応液を氷100 g中へ注ぎ込んだ。水層を分液したのち、有機層を水100 mlで2回抽出した。抽出液をもとの水層と合わせ、6 M (1 M = 1 mol dm⁻³)塩酸を加えて酸性とし、生じたガム状物をトルエン100 mlで2回抽出した。水洗後、

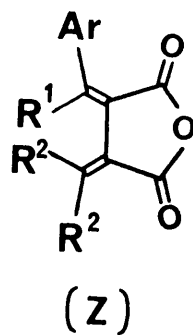
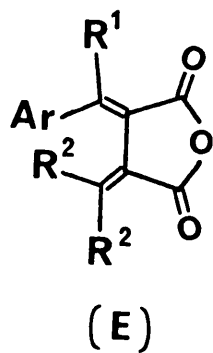
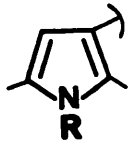

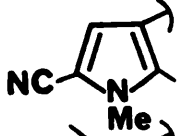
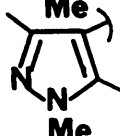
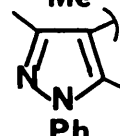
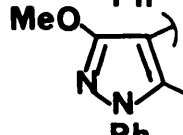
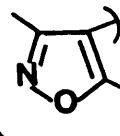
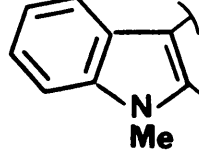
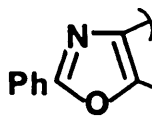
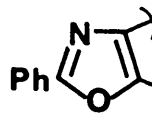
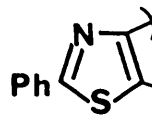


Table 2-1 Structures of Heterocyclic Fulgide

Fulgide	Ar	R ¹	R ²
1		CH ₃	CH ₃
2		CH ₃	CH ₂ CH ₃
3		CH ₃	
4		CH ₃	CH ₃
5			
6		CH ₃	CH ₃
7		CH ₃	CH ₃
8		CH ₃	CH ₃

Table 2-1 Continued

Fulgid	Ar	R ¹	R ²
9	 R; 	CH ₃	CH ₃
10		CH ₃	CH ₃
11		CH ₃	CH ₃
12		CH ₃	CH ₃
13		CH ₃	CH ₃
14		CH ₃	CH ₃
15		CH ₃	CH ₃
16		CH ₃	CH ₃
17		C ₁₇ H ₃₅	CH ₃
18		CH ₃	CH ₃

無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒留去して9 gのStobbe縮合生成物である粗半エステルを得た。

次に、この半エステル9 gを5%水酸化カリウム-エタノール性溶液300 mlに溶解し、7.5時間加熱還流することにより加水分解を行なった。溶媒を1/3まで留去したのち、6M塩酸を加えて酸性とし、トルエン250 mlで2回抽出した。飽和塩化ナトリウムで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去してコハク酸誘導体(二酸)を得た。

このコハク酸誘導体7 gを無水酢酸50 mlに溶解し、80℃で1時間加熱した。無水酢酸留去後、10%炭酸ナトリウム水溶液100 mlを加え中和したのちベンゼン100 mlで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去して粗フルギドを得た。次いで、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム)で分離後、ヘキサンから再結晶を行ない0.14 g(0.5 mmol、1%)のE-フルギド2を得た。mp: 76-80℃。¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ: 0.70(3H, s, CH₃)、1.10(3H, t, CH₃)、1.87(2H, q, CH₂)、2.04(3H, s, CH₃)、2.25(3H, s, CH₃)、2.56(3H, s, CH₃)、2.73(2H, q, CH₂)、5.93(1H, s, ビニル)。MS(m/z): 288(M⁺)。元素分析: 分析値 C 70.53、H 7.06% C₁₇H₂₀O₄としての計算値 C 70.82、H 6.99%。

(フルギド3の合成)

2-[1-(2,5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-アダマンチリデンコハク酸無水物、フルギド3。2,2'-ビピリジル10 mg、ジイソプロピルアミン20 ml、テトラヒドロフラン(THF)400 mlの混合物に、-70℃で1.6Mブチルリチウム-ヘキサン溶液38 mlを加えた。20分間かきまぜた後、3-アダマンチリデンコハク酸ジエチル15 g(50 mmol)およびTHF50 mlをゆっくり加えた⁵⁾。30分間かきまぜた後、3-アセ

チル-2、5-ジメチルフラン6.9 g (50 mmol) および THF 50 ml の混合物を加え、さらに室温で6時間かきまぜた。次いで反応液を氷水中へ注ぎ込み、6 M塩酸を加えて酸性とした。ジエチルエーテルで抽出後、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去して得られた粗半エステルを以下フルギド2と同様にして加水分解および脱水反応を行ない、カラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル=5：1）により分離精製をおこない、クロロホルム-ヘキサンから再結晶して0.41 g (2.3%) のZ-フルギド3を得た。mp: 181-182°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.22-1.81 (14H, b, Ad)、2.05 (3H, s, CH₃)、2.25 (3H, s, CH₃)、2.52 (3H, s, CH₃)、5.94 (1H, s, CH)。

(フルギド4の合成)

2-[1-(4-アセチル-2,5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド4。Z-フルギド1 1.0 g (4 mmol)、無水酢酸0.34 g (4 mmol) およびベンゼン10 mlの混合液を0°Cに冷却し、これに無水塩化第2スズ(IV) 1.0 g (4 mmol) およびベンゼン5 mlをかきまぜながら滴下した。滴下終了後、2時間かきまぜを続け反応液を6 M塩酸10 mlを含む氷水中へ注ぎ込んだ。次に有機層を分離し、水洗した後無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒留去した。生じた固体をヘキサン-ベンゼンから再結晶することにより0.55 g (2 mmol, 50%) のZ-フルギド4を得た。mp: 98-99°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.06 (3H, s, CH₃)、2.11 (3H, s, CH₃)、2.13 (3H, s, CH₃)、2.38 (3H, s, CH₃)、2.43 (3H, s, CH₃)、2.59 (3H, s, CH₃)。IR (KBr) (cm⁻¹): 1660 (C=O)。MS (m/z): 302 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 67.44、H 6.04%、C₁₇H₁₈O₅としての計算値 C

67.54、H 6.00%。

(フルギド5の合成) 11)

2-[1-(2,5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸 N-ベンジルイミド、フルギド5。E-フルギド1 2.5 g (9.6 mmol)、ベンジルアミン3.1 g (28.8 mmol) およびピリジン20 mlの混合物を50℃で2時間加熱した。溶媒留去後、塩化アセチル10 mlを加え室温で20分間かきまぜた。未反応の塩化アセチルを留去した後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ついでジエチルエーテルで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去し、生じた固形物を石油エーテルから再結晶することにより0.33 g (0.95 mmol, 10%)のE-フルギド5を得た。mp: 79-80℃。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.28 (3H, s, CH₃), 1.94 (3H, s, CH₃), 2.18 (3H, s, CH₃), 2.26 (3H, s, CH₃), 2.52 (3H, s, CH₃), 4.70 (2H, s, CH₂), 5.82 (1H, s, CH), 7.18-7.41 (5H, m, フェニル)。MS (m/z): 349 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 75.48, H 6.68, N 3.90%, C₂₂H₂₃NO₃としての計算値 C 75.62, H 6.63, N 4.00%。

(フルギド7の合成)

3-アセチル-1,2,5-トリメチルピロール。1,2,5-トリメチルピロール25 g (0.23 mol)、無水酢酸46 g (0.46 mol)の混合物に濃硫酸0.5 mlを加え、2時間加熱還流した。減圧下で溶媒を留去し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液100 mlで洗浄し、石油エーテル300 mlで3回

抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去し、減圧蒸留により3-アセチル-1,2,5-トリメチルピロール14g (90 mmol、41%)を得た。bp: 105-110°C/4 mmHg。mp: 46-50°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.21 (3H, s, CH₃)、2.30 (3H, s, CH₃)、2.50 (3H, s, CH₃)、3.36 (3H, s, CH₃)、6.15 (1H, s, ビニル)。

2-[1-(1,2,5-トリメチル-3-ピロリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド7。60°Cに加熱した水素化ナトリウム2.5g (60% in oil, 60 mmol) およびトルエン100mlの混合物に3-アセチル-1,2,5-トリメチルピロール4.6g (30 mmol)、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル6.5g (30 mmol) およびトルエン10mlを滴下した。以下フルギド2と同様にして反応を行ない、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム)により精製を行ない、0.1g (0.37 mmol, 1%)のE-フルギド7を得た。mp: 125-129°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.20 (3H, s, CH₃)、1.88 (3H, s, CH₃)、2.18 (3H, s, CH₃)、2.60 (3H, s, CH₃)、3.37 (3H, s, CH₃)、5.90 (1H, s, ビニル)。

(フルギド8の合成)

2,5-ジメチル-1-フェニルピロール。アニリン20g (0.21 mol) および2,5-ヘキサンジオン25g (0.21 mol)の混合物を140°Cで2時間加熱した。放冷後、析出した固体をろ過し、ついでヘキサンから再結晶を行なうことにより2,5-ジメチル-1-フェニルピロール17g (0.1 mol, 48%)を得た。mp: 49-50°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.0 (6H, s, CH₃)、5.87 (2H, s, ビニル)、7.00-7.40 (5H, m, フェニル)。

3-アセチル-2,5-ジメチル-1-フェニルピロール。2,5-ジメチル-1-フェニルピロール17g (0.1 mol) および無水酢酸40g (0.40 mol) の混合物に濃硫酸2mlを加え5時間加熱還流した。以下3-アセチル-1,2,5-トリメチルピロール(フルギド7)と同様にして処理を行ない、3-アセチル-2,5-ジメチル-1-フェニルピロール8g (38 mmol, 38%)を得た。bp: 144-145°C/4mmHg。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.00 (3H, s, CH₃), 2.32 (3H, s, CH₃), 2.41 (3H, s, CH₃), 6.35 (1H, s, ビニル), 7.10-7.60 (5H, m, フェニル)。

2-[1-(2,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピロリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド8。60°Cに加熱した水素化ナトリウム5.7g (60% in oil, 0.14 mol) およびトルエン100 mlの混合液に、3-アセチル-2,5-ジメチル-1-フェニルピロール15g (71 mmol)、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル15g (71 mmol) およびトルエン50 mlを滴下した。以下フルギド2と同様にして、処理および反応を行ない、ついでカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム)により精製を行なうことにより0.05g (0.15 mmol, 0.2%)のE-フルギド8を得た。mp: 169-172°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.37 (3H, s, CH₃), 1.65 (3H, s, CH₃), 2.00 (3H, s, CH₃), 2.35 (3H, s, CH₃), 2.67 (3H, s, CH₃), 6.02 (1H, s, ビニル), 7.00-7.50 (5H, m, フェニル)。

(フルギド9の合成)

1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロール。p-アニシジン50g (0.41 mol) および2,5-ヘキサンジオン47g (0.41

mol) の混合物を 3.5 時間加熱還流した。放冷後クロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち溶媒留去して固体を得た。次いでヘキサンから再結晶を行なうことにより 40 g (0.20 mol, 49%) の 1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロールを得た。mp: 61-64°C。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ : 1.9 (6H, s, CH₃)、3.75 (3H, s, CH₃)、5.62 (2H, s, ビニル)、6.72-7.10 (4H, m, フェニル)。

3-アセチル-1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロール。

1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロール 20 g (0.10 mol)、無水酢酸 40 g (0.40 mol) に濃硫酸 0.2 ml を加え、4 時間加熱還流した。無水酢酸を減圧留去し、10%炭酸ナトリウムで洗浄後、酢酸エチル 100 ml で抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒留去して 16 g (0.066 mol, 66%) の 3-アセチル-1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロールを得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ : 1.92 (3H, s, CH₃)、2.20 (3H, s, CH₃)、2.23 (3H, s, CH₃)、3.82 (3H, s, CH₃)、6.13 (1H, s, ビニル)、6.96 (4H, m, フェニル)。

2-[1-(2,5-ジメチル-1-アニシル-3-ピロリル)エチリデン]-3-

イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド 9。水素化ナトリウム 5.1 g (0.13 mol) およびトルエン 100 ml の混合物を 60°C に保ち、かきまぜながら 3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 14 g (0.064 mol) および 3-アセチル-1-(p-メトキシフェニル)-2,5-ジメチルピロール 15 g (0.064 mol) の混合物を加えた。以下フルギド 2 と同様にして処理を行ない 0.03 g (0.86 mol, 0.13%) の E-フルギド 9 を得た。mp: 120-123°C。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ : 1.32 (3H, s, CH₃)、1.65 (3H, s, CH₃)、1.97 (3H, s, CH₃)、2.28 (3H, s, CH₃)、2.60 (3H, s, CH₃)、3.85 (3H, s, CH₃)、5.90 (1H, s, ビニル)、7.00

(4H、s、フェニル)。元素分析：分析値 C 72.02、H 6.46、N 3.77%、 $C_{22}H_{19}NO_4$ としての計算値 C 72.30、H 6.36、N 3.83%。

(フルギド10の合成)

4-アセチル-1,5-ジメチル-2-ピロールカルボニトリル。1,5-ジメチル-2-ピロールカルボニトリル45g (0.38 mol) および無水酢酸150g (1.50 mol) の混合物に濃硫酸1mlを加え1時間加熱還流した。減圧下で無水酢酸を留去し、ついで10%炭酸ナトリウムで中和した。酢酸エチル100mlで1回抽出し、水洗の後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去した。そして生じた固体をヘキサン-クロロホルムから再結晶して4-アセチル-1,5-ジメチル-2-ピロールカルボニトリル27g (0.17 mol、45%)を得た。mp: 105-107°C。 ^1H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 2.25 (3H, s, CH₃), 2.48 (3H, s, CH₃), 3.62 (3H, s, CH₃), 6.93 (1H, s, ビニル)。

2-[1-(2-シアノ-1,5-ジメチル-3-ピロリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド10。水素化ナトリウム5g (60% in oil, 0.13 mol)、トルエン100mlの混合物を60°Cに保ち、かきまぜながら3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル14g (0.064 mol) および3-アセチル-1,5-ジメチル-2-ピロールカルボニトリル10g (0.062 mol)を加えた。以下フルギド2と同様にして処理および反応を行ない、反応生成物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム)によって分離し、さらにクロロホルム-ヘキサンから再結晶することにより0.35g (1.2 mmol, 2%)のE-フルギド10を得た。mp: 172-176°C。 ^1H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 0.93 (3H, s, CH₃), 1.08 (3H, s, CH₃), 2.23 (3H, s, CH₃), 2.57 (3H, s, CH₃), 3.67 (3H, s, CH₃),

6. 92 (1H, s, ビニル)。元素分析：分析値 C 67.44、H
5.78、N 9.78%、 $C_{16}H_{16}N_2O_3$ としての計算値 C
67.58、H 5.68、N 9.85%。

(フルギド11の合成)

1, 3, 5-トリメチルピラゾール。氷冷却したメチルヒドラジン18g (
0.39 mol)にかきませながら2, 4-ペンタンジオン39g (0.39
mol)を滴下した。滴下終了後、さらに1時間かきませを続けた後クロロホル
ム100mlで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去し
て、減圧蒸留により精製し1, 3, 5-トリメチルピラゾール39g (0.35
mol, 90%)を得た。bp: 170-171°C/5mmHg。 1H -NMR
($CDCl_3$, TMS) δ : 2.00 (3H, s, CH_3), 2.10 (3H,
s, CH_3), 3.40 (3H, s, CH_3), 5.60 (1H, s, ビニル)。

4-アセチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾール。1, 3, 5-トリメチルピ
ラゾール11g (0.10 mol)および無水酢酸41g (0.40 mol)
の混合物に濃硫酸2mlを加え、5時間加熱還流した。無水酢酸を留去後、
20%水酸化ナトリウム水溶液20mlを加え、30分間80°Cで加熱した。次
いで、ベンゼン200mlで2回抽出を行ない、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、
溶媒留去した。生じた固体をベンゼン-ヘキサンから再結晶することにより
4.9g (0.032 mol, 32%)の4-アセチル-1, 3, 5-トリメチ
ルピラゾールを得た。mp: 68-70°C。 1H -NMR ($CDCl_3$,
TMS) δ : 2.30 (3H, s, CH_3), 2.34 (3H, s, CH_3),
2.45 (3H, s, CH_3), 3.65 (3H, s, CH_3)。

2-[1-(1, 3, 5-トリメチル-4-ピラゾリル)エチリデン]-3-イソ
プロピリデンコハク酸無水物、フルギド11。水素化ナトリウム2.6g (
60% in oil, 0.066 mol)およびトルエン100mlの混合物
を60°Cに保ち、4-アセチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾール4.8g (

0.032 mol) および3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル7.3 g (0.034 mol) を滴下した。加熱還流を1時間行なった後、フルギド2と同様にして処理および反応を行ない、生成物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル)により分離して0.3 g (1.1 mmol, 3%) のE-フルギド11を得た。mp: 106-110°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.21 (3H, s, CH₃), 2.04 (3H, s, CH₃), 2.15 (3H, s, CH₃), 2.26 (3H, s, CH₃), 2.56 (3H, s, CH₃), 3.21 (3H, s, CH₃)。MS (m/z): 274 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 63.83, H 6.71, N 10.58%, C₁₅H₁₈N₂O₃としての計算値 C 65.68, H 6.61, N 10.21%, C₁₅H₁₈N₂O₃+1/2H₂Oとしての計算値 C 63.59, H 6.76, N 9.89%。

(フルギド12の合成)

3、5-ジメチル-1-フェニルピラゾール。フェニルヒドラジン50 g (0.46 mol) に2、4-ヘキサンジオン40 g (0.40 mol) を氷冷しながらゆっくり滴下した。以下、1、3、5-トリメチルピラゾール(フルギド11)と同様にして処理を行ない、減圧蒸留により精製し、67 g (0.39 mol, 98%) の3、5-ジメチル-1-フェニルピラゾールを得た。bp: 97-101°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.10 (3H, s, CH₃), 2.22 (3H, s, CH₃), 5.88 (1H, s, ビニル), 7.20-7.38 (5H, m, フェニル)。

4-アセチル-3、5-ジメチル-1-フェニルピラゾール。3、5-ジメチル-1-フェニルピラゾール21 g (0.1 mol) および無水酢酸41 g (0.40 mol) に濃硫酸2 ml を加え、5.5時間加熱還流した。以下4-アセチル-1、3、5-トリメチルピラゾールと同様にして処理を行ない、12 g

(0.056 mol, 56%) の4-アセチル-3,5-ジメチル-1-フェニルピラゾールを得た。bp: 155-158°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.88 (3H, s, CH₃), 1.92 (6H, s, CH₃ × 2), 6.80 (5H, s, フェニル)。

2-[1-(2,5-ジメチル-1-フェニルピラゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド12。水素化ナトリウム2.6g (0.066 mol)、トルエン100mlの混合液を60°Cに保ち、4-アセチル-3,5-ジメチル-1-フェニルピラゾール7.2g (0.033 mol)、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル7.2g (0.033 mol) およびトルエン50mlを滴下した。以下フルギド2と同様にして、処理および反応を行ないカラムクロマトグラフィ- (展開溶媒; クロロホルム) によって精製することにより0.33g (0.98 mmol, 3%) のE-フルギド12を得た。mp: 164-166°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.32 (3H, s, CH₃), 2.08 (3H, s, CH₃), 2.20 (3H, s, CH₃), 2.32 (3H, s, CH₃), 2.65 (3H, s, CH₃), 7.20-7.40 (5H, m, フェニル)。MS (m/z): 336 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 70.70, H 6.03, N 8.19%, C₂₀H₂₀N₂O₃としての計算値 C 71.74, H 5.99, N 8.33%, C₂₀H₂₀N₂O₃+1/4H₂Oとしての計算値 C 70.46, H 6.06, N 8.22%。

(フルギド13の合成)

3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール。水素化ナトリウム

2.6 g (60% in oil, 0.065 mol) および THF 45 ml の混合物を 45-50℃ に保ちながらヨウ化メチル 8.5 g (0.060 mol)、次いで 3-ヒドロキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール 7 g (0.040 mol) および THF 80 ml の混合物を 30 分かけて順次滴下した。滴下とともに水素の発生が見られた。滴下終了後さらに 30 分間加熱を行なった。放冷後、反応液を氷水中へ注ぎ込み、200 ml のジエチルエーテルで 2 回抽出し、水洗したのち無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。生じた油状物を減圧蒸留によって精製し 3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール 5.0 g (0.027 mol, 68%) を得た。bp: 111-119℃/1.5 mmHg。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.22 (3H, s, CH₃)、3.88 (3H, s, CH₃)、5.60 (1H, s, CH)、7.20-7.43 (5H, m, フェニル)。

4-アセチル-3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール。3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール 5.0 g (0.027 mol)、無水酢酸 15 g (0.11 mol) および濃硫酸 0.5 ml より、4-アセチル-1,3,5-トリメチルピラゾール (フルギド11) と同様にして反応を行ない 4-アセチル-3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール 2.7 g (0.012 mol, 43%、油状物) を得た。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.42 (3H, s, CH₃)、2.48 (3H, s, CH₃)、4.00 (3H, s, CH₃)、7.38 (5H, s, フェニル)。

2-[1-(3-メトキシ-5-メチル-1-フェニル-4-ピラゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド13。水素化ナトリウム 1.4 g (60% in oil, 35 mmol) およびトルエン 25 ml を 60℃ に保ちながら、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 3.5 g (12

mmol)、4-アセチル-3-メトキシ-5-メチル-1-フェニルピラゾール2.7g(12mmol)およびトルエン5mlの混合物を加えた。以下、フルギド2と同様にして反応を行ない、ヘキサノールから再結晶することにより0.20g(0.57mmol、7%)のZ-フルギド13を得た。
mp: 188-192°C。¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ: 1.95(3H, s, CH₃)、2.15(3H, s, CH₃)、2.25(3H, s, CH₃)、2.40(3H, s, CH₃)、3.95(3H, s, CH₃)、7.20-7.33(5H, m, フェニル)。元素分析: 分析値 C 67.94、H 5.97、N 7.59%、C₂₀H₂₀N₂O₄としての計算値 C 68.14、H 5.73、N 7.95%。

(フルギド14の合成)

4-アセチル-2、5-ジメチルイソキサゾール。3、5-ジメチルイソキサゾール50g(0.51mol)、無水酢酸200g(2mol)および濃硫酸4mlより、4-アセチル-1、3、5-トリメチルピラゾール(フルギド11)と同様にして反応を行ない4-アセチル-2、5-ジメチルイソキサゾール26g(0.19mol、37%)を得た。

bp: 85-88°C/2mmHg。¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ: 2.27(3H, s, CH₃)、2.42(3H, s, CH₃)、2.65(3H, s, CH₃)。

2-[1-(3、5-ジメチル-4-イソキサゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド14。水素化ナトリウム7.2g(0.18mol)およびトルエン100mlを60°Cに保ちながら、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル7.7g(36mmol)、4-アセチル-2、5-ジメチルイソキサゾール5.0g(36mmol)およびトルエン50mlの混合物を加えた。以下、フルギド2と同様にして反応を行ない、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム)により精製し、E-フルギド14

2. 0 g (7. 7 mmol, 21%) を得た。

(フルギド15の合成)

3-アセチル-1, 2-ジメチルインドール。1, 2-ジメチルインドール 5 g (35 mmol) および無水酢酸 15 g の混合物を 14 時間加熱還流した。溶媒留去したのち 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 200 ml を加え、ついでクロロホルム 200 ml で抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去し、ヘキサンより再結晶を行なうことにより 3. 0 g (16 mmol, 46%) の 3-アセチル-1, 2-ジメチルインドールを得た。mp: 103-104°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2. 64 (3H, s, CH₃), 2. 71 (3H, s, CH₃), 3. 61 (3H, s, CH₃), 7. 20-7. 30 (4H, m, フェニル)。

2-[1-(1, 2-ジメチル-3-インドリル) エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド15。水素化ナトリウム 1. 69 g (42 mmol) およびベンゼン 45 ml を 60°C に保ちながら 3-アセチル-1, 2-ジメチルインドール 4. 0 g (21 mmol) および 3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 4. 5 g (21 mmol) の混合物を加えた。以下、フルギド2と同様にして反応を行ない、生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; クロロホルム-ヘキサン) により分離し、0. 060 g (0. 19 mmol, 0. 9%) の E-フルギド15を得た。mp: 154-158°C、¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 0. 92 (3H, s, CH₃), 2. 18 (3H, s, CH₃), 2. 78 (3H, s, CH₃), 3. 65 (3H, s, CH₃), 7. 18-7. 28 (4H, m, フェニル)。MS (m/z): 309 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 74. 13, H 6. 28, N 4. 56%, C₁₉H₁₉NO₃ としての計算値 C 73. 77, H 6. 19, N 4. 53%。

(フルギド16の合成)

2-[1-(5-メチル-2-フェニル-4-オキサゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド16。カリウムt-ブトキシド

1. 2 g (11 mmol) および t-ブチルアルコール 10 ml を加熱還流させながら 3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 2. 7 g (12 mmol) および 4-アセチル-5-メチル-2-フェニルオキサゾール¹²⁾ 2. 0 g (10 mmol) の混合物を滴下した。滴下終了後もさらに加熱還流を3時間続けた。ついで溶媒を留去し、水 100 ml を加え、ジエチルエーテル 100 ml で抽出した。水層を分離し、6 M 塩酸を加えた。次に、生じた油状物をトルエン 100 ml で抽出し、水洗の後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して半エステルを得た。以下フルギド2と同様にして反応を行い、生じた固体をヘキサン-クロロホルムから再結晶することにより 0. 48 g (1. 5 mmol、15%) の E-フルギド16を得た。mp: 157-160°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1. 40 (3H, s, CH₃)、2. 13 (3H, s, CH₃)、2. 37 (3H, s, CH₃)、2. 73 (3H, s, CH₃)、7. 38-8. 07 (5H, m, フェニル)。MS (m/z): 323 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 70. 56、H 5. 34、N 4. 53%、C₁₉H₁₇NO₄としての計算値 C 70. 57、H 5. 30、N 4. 36%。

(フルギド17の合成)¹³⁾

2-[1-(2-フェニル-5-メチル-4-オキサゾリル)ステアリリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド17。5-メチル-2-フェニル-4-ステアロイルオキサゾール 4. 4 g (10 mmol)、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 2. 7 g (12 mmol) および t-ブチルアルコール 10 ml の混合液をカリウムt-ブトキシド 1. 2 g および t-ブチルアルコー

ル15mlへ加熱還流しながら、滴下した。還流を3時間続けた後、溶媒を留去し、反応物を水中へ注ぎ込んだ。ついでジエチルエーテル(200ml)で1回抽出した。次に水層に6M塩酸を加えて酸性とした。生じた油状物をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。以下フルギド2と同様にして、処理および反応を行ない、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒;トルエン)で分離し、ついでヘキサンから再結晶を行なうことによりZ-フルギド17 0.49g(0.9mmol, 9%)を得た。mp: 65-67°C。¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ: 0.83(3H, t, CH₃)、1.26(32H, br, CH₂×16)、2.07(3H, s, CH₃)、2.33(3H, s, CH₃)、2.43(3H, s, CH₃)、7.36-8.13(5H, m, フェニル)。MS(m/z): 547(M⁺)。元素分析: 分析値 C 76.52、H 9.14、N 2.61%、C₃₅H₄₉NO₄としての計算値 C 76.52、H 9.02、N 2.56%。

(フルギド18の合成)

4-クロロペンタン-2、3-ジオン¹⁴)。2、3-ペンタンジオン100g(1.0mol)および四塩化炭素130mlの混合物に室温下、かきまぜながら塩化スルホニル140gを滴下した。滴下終了後、加熱還流を7.5時間行い、ついで溶媒留去した。生じた油状物を減圧蒸留により精製し、4-クロロペンタン-2、3-ジオン62g(0.46mol)を得た。bp: 72-75°C/71mmHg。¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ: 1.62(3H, d, CH₃)、2.42(3H, s, CH₃)、5.15(1H, q, CH)。

4-アセチル-5-メチル-2-フェニルチアゾール¹⁵)。4-クロロペンタン-2、3-ジオン14g(0.11mol)、ベンズチオアミド15g(0.11mol)およびエチルアルコール90mlの混合液を30分間加熱還流させた。ついで反応液を一夜放置した。生じた固体をろ別し、エチルアルコールから再結晶することにより4-アセチル-5-メチル-2-フェニルチアゾール

16 g (0.074 mol, 67%) を得た。mp : 63–64 °C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 2.57 (3H, s, CH₃)、2.72 (3H, s, CH₃)、7.23–7.90 (5H, m, フェニル)。

2-[1-(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド18。カリウム *t*-ブトキシド 2.8 g (0.025 mol) および *t*-ブチルアルコール 30 ml の混合液を加熱還流させながら 3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 6.4 g (0.029 mol) および 4-アセチル-5-メチル-2-フェニルチアゾール 5.0 g (0.023 mol) の混合物を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに加熱還流を 2.5 時間続けた。ついで溶媒を留去し、水 100 ml を加え、ジエチルエーテル 100 ml で洗浄した。水層を分離し、6 M 塩酸を加えた。次にトルエン 100 ml で 2 回抽出し、水洗したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して半エステルを得た。以下フルギド2と同様にして反応を行い、ヘキサン-クロロホルムから再結晶して 1.43 g (4.2 mmol, 18%) の E-フルギド18 を得た。mp : 166–168 °C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 1.32 (3H, s, CH₃)、2.15 (3H, s, CH₃)、2.30 (3H, s, CH₃)、2.73 (3H, s, CH₃)、7.30–7.93 (5H, m, フェニル)。MS (m/z) : 339 (M⁺)。

元素分析：分析値 C 66.68、H 5.09、N 4.02%、
C₁₉H₁₇NO₃S としての計算値 C 67.24、H 5.06、
N 4.13%。

2-3 電子供与性基の導入されたヘテロ環型フルギドの合成¹⁶⁾

ヘテロ環上に電子供与性置換基が導入されたフルギド**19-23**の化学構造式を表2-2に示した。いずれも新規化合物であり図2-2に示された方法にしたがって合成をおこなった。Stobbe縮合で用いた塩基はフルギド**19**および**21**ではカリウムt-ブトキシド、**20**、**22**、**23**ではLDAである。

(フルギド**19**の合成)

図2-3にはフルギド**19**の出発原料である3-アセチル-2-メチル-5-スチリルチオフェンの合成ルートを示した。

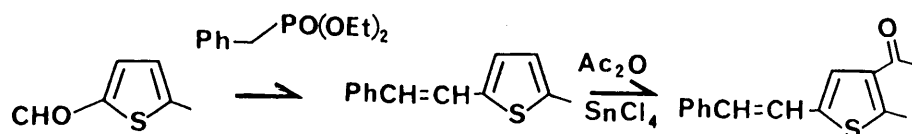
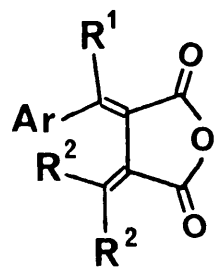
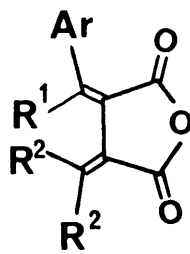


Fig. 2-3 Synthetic route of 3-Acetyl-2-methyl-5-styrylthiophene

ベンジル亜リン酸ジエチル。塩化ベンジル25g (0.20 mol) および亜リン酸トリエチル43g (0.26 mol) の混合物を150℃で2時間加熱した。反応終了後、減圧蒸留によって精製し、ベンジル亜リン酸ジエチル35g (0.15 mol、77%) を得た。bp: 119-121℃/4mmHg。**2-メチル-5-スチリルチオフェン¹⁷⁾**。ベンジル亜リン酸ジエチル35g (0.15 mol) および2-メチルチオフェン-5-アルデヒド19g (0.15 mol) の混合物を氷冷しながらナトリウムエトキシド15g (0.23 mol)、DMF 50mlに加えた。激しくかきまぜを30分間行った後、1M亜硫酸水素ナトリウム水溶液500mlに反応液を注ぎこんだ。ついて



(E)



(Z)

Table 2-2 Structures of Heterocyclic Fulgides

Fulgide	Ar	R ¹	R ²
19		CH ₃	CH ₃
20		H	CH ₃
21		CH ₃	CH ₃
22		CH ₃	CH ₃
23		CH ₃	CH ₃

エーテル抽出を行い、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去し、生じた固体をエチルアルコールから再結晶して18.5 g (80 mmol、53%)の2-メチル-5-スチリルチオフェンを得た。

3-アセチル-2-メチル-5-スチリルチオフェン。 2-メチル-5-スチリルチオフェン8.0 g (40 mmol)、無水酢酸4.6 g (45 mmol)およびベンゼン60 mlの混合物に氷冷却しながら無水塩化第2スズ(IV)10 gおよびベンゼン15 mlを加えた。滴下終了後、室温で1時間かきまぜを行なったのち6 M塩酸20 mlを含む氷水中へ反応液を注ぎ込んだ。エーテル50 mlで1回抽出し、水洗した後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去したのち生じた固体をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ベンゼン)で分離し3-アセチル-2-メチル-5-スチリルチオフェン0.50 g (2.1 mmol、1.5%)を得た。mp: 59-62°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.42 (3H, s, CH₃), 2.65 (3H, s, CH₃), 6.80-7.37 (8H, s, フェニルおよびビニル)。

2-[1-(2-メチル-5-スチリル-3-チエニル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド19。カリウムt-ブトキシド

0.22 gおよびt-ブチルアルコール3 mlの混合液を還流させながら、3-アセチル-2-メチル-5-スチリルチオフェン0.50 (2.1 mmol)および3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル0.53 g (2.5 mmol)を滴下した。1時間還流を続けたのち、フルギド2や16の方法と同様にして反応および処理を行い、生じた固体をクロロホルム-ヘキサンから再結晶してZ-フルギド19、0.024 g (0.07 mmol、3%)を得た。mp: 222-224°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ=2.02 (3H, s, CH₃), 2.14 (3H, s, CH₃), 2.36 (3H, s, CH₃), 2.44 (3H, s, CH₃), 6.85-7.30 (3H, m, ビニル), 7.52-7.64 (5H, m, フェニル)。MS (m/z): 364 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 71.31、H 5.46%、C₂₂H₂₀O₃Sとして

の計算値 C 72.50、H 5.53%、 $C_{22}H_{20}O_3S + 1/4H_2O$ としての計算値 C 71.62、H 5.60%。

(フルギド20の合成)

図2-4には、フルギド20の出発原料である5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ブロモ-2-メチルチオフェンの合成ルートを示した。

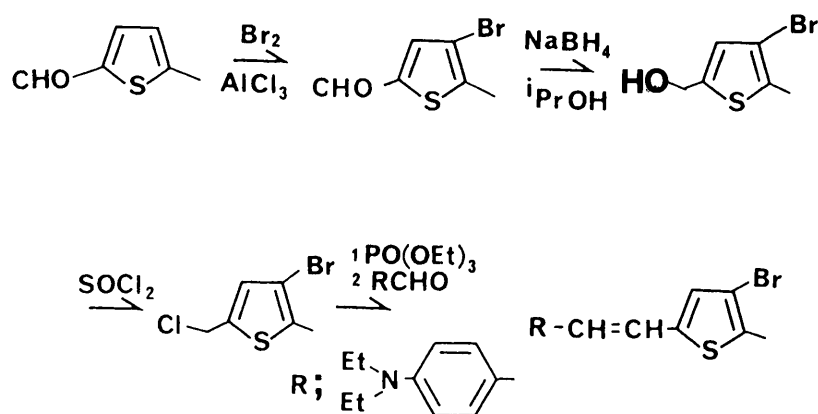


Fig. 2-4 Synthetic Route of 5-(p-diethylaminostyryl)-3-bromo-2-methylthiophene

3-ブロモ-2-メチルチオフェン-5-アルデヒド¹⁸⁾。無水塩化アルミニウム85g (0.65 mol)をかきまぜながら2-メチルチオフェン-5-アルデヒド30g (0.26 mol)、ついで臭素25g (0.31 mol)を滴下した。1時間かきまぜを続けた後、濃塩酸100mlを含む氷水300mlに反応液を注ぎ込んだ。ついでエーテル100mlで抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去したのち生じた油状物を減圧蒸留により精製し3-ブロモ-2-メチルチオフェン-5-アルデヒド22g (0.11 mol、42%)を得た。bp: 105-110°C/10mmHg。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.42 (3H, s, CH₃)、7.55 (1H, s, CH)、9.75 (1H, s, CH)。

3-ブロモ-5-クロロメチル-2-メチルチオフェン¹⁹⁾。3-ブロモ-2-メチルチオフェン-5-アルデヒド22g(0.11mol)および2-プロピルアルコール70mlの混合物を氷冷却し、水素化ホウ素ナトリウム4.2gを加えた。室温で一夜放置した後、2M塩酸を加え、次にエーテル200mlで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去して21gの粗3-ブロモ-5-ヒドロキシメチル-2-メチルチオフェンを得た。次にこのヒドロキシメチル誘導体33g(0.16mol)をそのままベンゼン120mlに溶解し、氷冷却しながら塩化スルホニル30g(0.25mol)を加えた。次いで、室温で3時間かきまぜを行ない、溶媒留去し、生じた油状物を減圧蒸留により精製して28g(0.124mol、78%)の3-ブロモ-5-クロロメチル-2-メチルチオフェンを得た。bp: 89°C/2mmHg。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.33 (3H, s, CH₃)、4.63 (2H, s, CH₂)、6.85 (1H, s, CH)。

5-p-ジエチルアミノスチリル-3-ブロモ-2-メチルチオフェン。3-ブロモ-5-クロロメチル-2-メチルチオフェン28g(0.12mol)および垂リン酸トリエチル27g(0.16mol)の混合物を120°Cで1時間加熱した。加熱終了後、一夜放置したのち未反応の垂リン酸トリエチルを減圧留去して38g(0.12mol、94%)の粗テニル垂リン酸ジエチル誘導体を得た。次にナトリウムエトキシド2.3g(0.035mol)およびDMF15mlの混合液に、氷冷しながらこのテニル垂リン酸ジエチル誘導体7.4g(23mmol)、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド3.4g(23mmol)およびDMF10mlの混合物を加えた。滴下後、室温で3時間かきまぜた後、反応液を氷水中へ注ぎ込み、ついでクロロホルムで抽出した。5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒留去した。生じた固体をメチルアルコール-クロロホルムから再結晶することにより5.4g(17mmol、74%)の5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ブロモ-2-メチルチオフェンを得た。mp: 115-116°C。¹H-NMR (

CDC1₃、TMS) δ : 1. 13 (6H、t、CH₃×2)、2. 31 (3H、s、CH₃)、3. 31 (4H、q、CH₂)、6. 55–7. 42 (7H、m、フェニルおよびビニル)。

5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ホルミル-2-メチルチオフェン。5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ブロモ-2-メチルチオフェン 3. 8 g (0. 011 mol) および THF 50 ml の混合液を -70℃ に冷却し、1. 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 9. 3 ml (0. 014 mol) をゆっくり加えた。滴下終了後、室温でさらに 20 分間かきまぜを行ない、反応液を水中へ注ぎ込んだ。クロロホルム 150 ml で 2 回抽出し、塩化カルシウムで乾燥し、溶媒留去した。生じた固体をエチルアルコール-クロロホルムから再結晶することにより 1. 6 g (5. 4 mmol、49%) の 5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ホルミル-2-メチルチオフェンを得た。mp : 131–132℃。¹H-NMR (CDC1₃、TMS) δ : 1. 15 (6H、t、CH₃×2)、2. 68 (3H、s、CH₃)、3. 35 (4H、q、CH₂×2)、6. 53–7. 90 (7H、m、フェニルおよびビニル)、9. 96 (1H、s、CH)。

2-[1-(2-メチル-5-ジエチルアミノスチリル-3-チエニル)メチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド 20。2、2'-ビピリジル 10 mg、ジイソプロピルアミン 1. 8 ml そして THF 120 ml の混合物を窒素雰囲気としたのち -70℃ まで冷却し、1. 6 M ブチルリチウムヘキサン溶液 5. 0 ml を加えた。ついで 3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 1. 3 g (5. 9 mmol) を加え 10 分間かきまぜた。次に THF 10 ml に溶解した 5-(p-ジエチルアミノスチリル)-3-ホルミル-2-メチルチオフェン 1. 6 g (5. 4 mmol) を滴下した。滴下終了後室温でさらにかきまぜを 2 時間行い反応液を氷水中へ注ぎ込んだ。6 M 塩酸で中和した後、ジエチルエーテル 100 ml で抽出を行い、水洗の後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。以下得られた半エステルをフルギド 2 と同様にして加水分解および脱水反応を行い、生じた固体をヘキサン-ベンゼンから再結晶することにより E-フルギド 20、

0.35 g (0.83 mmol, 15%) を得た。mp : 168–172℃。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 1.15 (6H, t, $\text{CH}_3 \times 2$)、
 1.70 (3H, s, CH_3)、2.40 (6H, s, $\text{CH}_3 \times 2$)、3.32
 (4H, q, $\text{CH}_2 \times 2$)、6.62–7.48 (8H, m, フェニルおよび
 ビニル)。MS (m/z) : 421 (M^+)。元素分析 : 分析値 C
 70.68、H 6.37、N 3.00%、 $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$ としての計算
 値 C 71.23、H 6.46、N 3.32%、 $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S} +$
 $1/4\text{H}_2\text{O}$ としての計算値 C 70.48、H 6.39、N 3.29%。

図2-5にはオキサゾール環型フルギド21-23の出発原料である4-アセチルオキサゾール誘導体の合成ルートを示した。

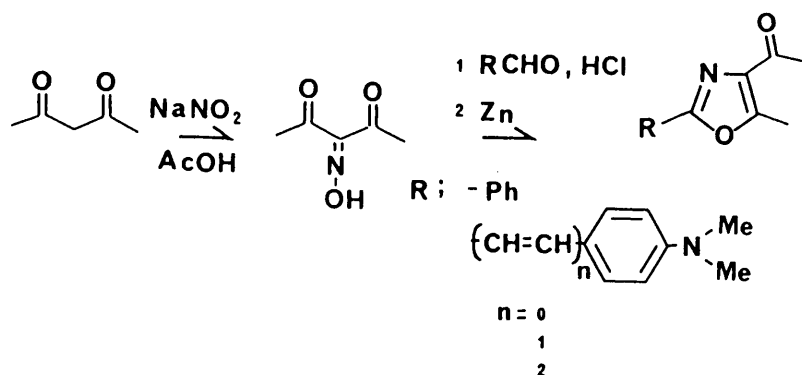


Fig. 2-5 Synthetic route of derivatives of 4-Acetyloxazole

(フルギド21の合成)

4-アセチル-2-p-ジメチルアミノフェニル-5-メチルオキサゾール。
 3-ヒドロキシイミノ-2,4-ペンタジオン¹¹⁾ 12.9 g (0.10 mol)、
 p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 14.9 g (0.10 mol)、
 酢酸 30 ml の混合物を氷冷却しながらかきまぜ、塩化水素ガス通気を4時間行
 なった。ついでジエチルエーテル 200 ml を反応液に加え、室温で30分かき
 まぜた。次に生じた固体をろ過し、アセトンで洗浄した。この固体 15 g を精製

することなく酢酸75 mlに溶解し、氷冷しながら亜鉛末3.3 gを加えた。ついで反応液を50℃に加温し1時間かきまぜを行なった。ついで、この反応液を水200 mlに注ぎ込み、生じた固体をろ別し水で洗浄した。これをメチルアルコールから再結晶することにより11.1 g (48 mmol, 48%)の4-アセチル-2-p-ジメチルアミノフェニル-5-メチルオキサゾールを得た。

mp: 123-125℃。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.55 (3H, s, CH₃), 2.63 (3H, s, CH₃), 3.00 (3H, s, CH₃), 6.63 (2H, d, フェニル), 7.80 (2H, d, フェニル)。

2-[1-(5-メチル-2-p-ジメチルアミノフェニル-4-オキサゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド21。フルギド16

の合成と同様にして、4-アセチル-2-p-ジメチルアミノフェニル-5-メチルオキサゾール9.3 g (40 mmol) および3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル10.3 g (48 mmol) より反応を行ない、生じた固体をクロロホルム-ヘキサンから再結晶することにより0.74 g (2 mmol, 6%)

のZ-フルギド21を得た。mp: 202-204℃。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.97 (3H, s, CH₃), 2.32 (6H, s, CH₃ × 2), 2.44 (3H, s, CH₃), 3.00 (6H, s, CH₃ × 2), 6.70 (2H, d, フェニル), 7.86 (2H, d, フェニル)。

MS (m/z): 366 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 68.85, H 6.02, N 7.39%, C₂₁H₂₂N₂O₄としての計算値 C 68.83, H 6.05, N 7.65%。

(フルギド22の合成)

4-アセチル-2-(p-ジメチルアミノスチリル)-5-メチルオキサゾール。3-ヒドロキシイミノ-2,4-ペンタンジオン12.9 g (0.10 mol) およびp-ジメチルアミノシナムアルデヒド17.5 g (0.10 mol) より4-アセチル-2-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-メチルオキサゾール

ルと同様にして反応を行い、4-アセチル-2-(p-ジメチルアミノスチリル)-5-メチルオキサゾール4.9 g (0.018 mol, 18%)を得た。mp: 135-136°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.52 (3H, s, CH₃), 2.62 (3H, s, CH₃), 2.97 (6H, s, CH₃ × 2), 6.50-7.46 (6H, m, フェニルおよびビニル)。

2-[1-(5-メチル-2-p-ジメチルアミノスチリル-4-オキサゾリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド22。3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル4.5 g (2.1 mmol) および4-アセチル-2-(p-ジメチルアミノスチリル-5-メチルオキサゾール5.2 g (1.9 mmol) よりフルギド20と同様にしてStobbe縮合反応を行いZ-フルギド22、0.53 g (1.3 mmol, 5%)を得た。mp: 195-197°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 2.00 (3H, s, CH₃), 2.28 (3H, s, CH₃), 2.30 (3H, s, CH₃), 2.43 (3H, s, CH₃), 2.98 (6H, s, CH₃ × 2), 6.45-7.60 (6H, m, ビニル, フェニル)。MS (m/z): 392 (M⁺)。

元素分析: 分析値 C 69.34, H 6.15%, N 7.16%,
C₂₃H₂₄N₂O₄としての計算値 C 70.40, H 6.17, N
7.14%, C₂₃H₂₄N₂O₄+1/2H₂Oとしての計算値 C 68.98,
H 6.04, N 7.00%。

(フルギド23の合成)

4-アセチル-2-[(4-p-ジメチルアミノフェニル)ブタジエン-1-イル]-5-メチルオキサゾール。3-ヒドロキシイミノ-2,4-ペンタンジオン6.5 g (0.050 mol) および5-(p-ジメチルアミノフェニル)ペンタ-2,4-ジエン-1-アルデヒド20) 10 g (0.050 mol) より4-アセチル-2-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-メチルオキサゾールと同様にして反応を行い、4-アセチル-2-[(4-p-ジメチルアミノフェニル)

ル) ブタジエン-1-イル]-5-メチルオキサゾール 1.3 g (4.4 mmol、9%) を得た。mp : 153-156 °C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 2.53 (3H, s, CH₃)、2.63 (3H, s, CH₃)、2.99 (6H, s, CH₃ × 2)、6.62-7.40 (8H, m、フェニルおよびビニル)。

2-[1-(5-メチル-(4-p-ジメチルアミノフェニル)ブタジエン-1-イル)-4-オキサゾリル]エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド 23。3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 1.0 g (4.6 mmol) および 4-アセチル-2-(4-p-ジメチルアミノフェニル)ブタジエン-1-イル)-5-メチルオキサゾール 1.3 g (4.4 mmol) より、フルギド 20 と同様にして反応を行い、生じた固体をヘキサン-クロロホルムより再結晶して 0.11 g (0.26 mmol、6%) の Z-フルギド 23 を得た。mp : 216-219 °C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 1.97 (3H, s, CH₃)、2.25 (3H, s, CH₃)、2.28 (3H, s, CH₃)、2.45 (3H, s, CH₃)、2.98 (6H, s, CH₃ × 2)、6.39-7.40 (8H, m、ビニルおよびフェニル)。MS (m/z) : 418 (M⁺)。元素分析：分析値 C 71.10、H 6.64、N 6.67%、C₂₅H₂₆N₂O₄ としての計算値 C 71.74、H 6.28、N 6.69%。

2-4 ベンゼン環型フルギドの合成²¹⁾

図2-6に、ベンゼン環型フルギド24-27の化学構造式および合成ルートを示した。2-ブロモ-m-キシレンを出発物質とし硫酸触媒存在下、4および6位のクロルメチル化を行い、次いでこれをWittig試薬に誘導し、相当するアルデヒドと反応させて電子供与性基の導入を行った。そして臭素をいったんリチウムに置き換えた後、DMFと反応させ、ベンズアルデヒド誘導体を得た。その後、フルギド3や20と同様にしてLDAを塩基触媒としてStobbe縮合を行いフルギド24-27を得た。以下にこれらのフルギド合成の詳細を記す。

(フルギド24の合成)

2-ブロモ-4,6-ビス(クロルメチル)-m-キシレン。2-ブロモ-m-キシレン78g(0.42mol)、クロルメチルメチルエーテル75g(0.93mol)の混合物に氷冷却およびかきまぜを行ないながら濃硫酸25gを加えた。室温でさらにかきまぜを一夜行った後、氷水200mlに注ぎ込み、クロロホルム200mlで2回抽出を行った。抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後生じた固体をヘキサンから再結晶して3,5-ビス(クロルメチル)-2,6-ジメチル-1-ブロモベンゼン43g(0.15mol, 36%)を得た。mp: 113-117°C。¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ: 2.36(6H, s, CH₃)、4.53(4H, s, CH₂)、6.75(1H, s, フェニル)。

2-ブロモ-4,6-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-m-キシレン。2-ブロモ-4,6-ビス(クロルメチル)-m-キシレン43g(0.15mol)および亜リン酸トリエチル65gの混合物を2時間加熱還流し、次いで未反応の亜リン酸トリエチルを減圧留去してリン酸ジエチル誘導体65g(100%)を得た。

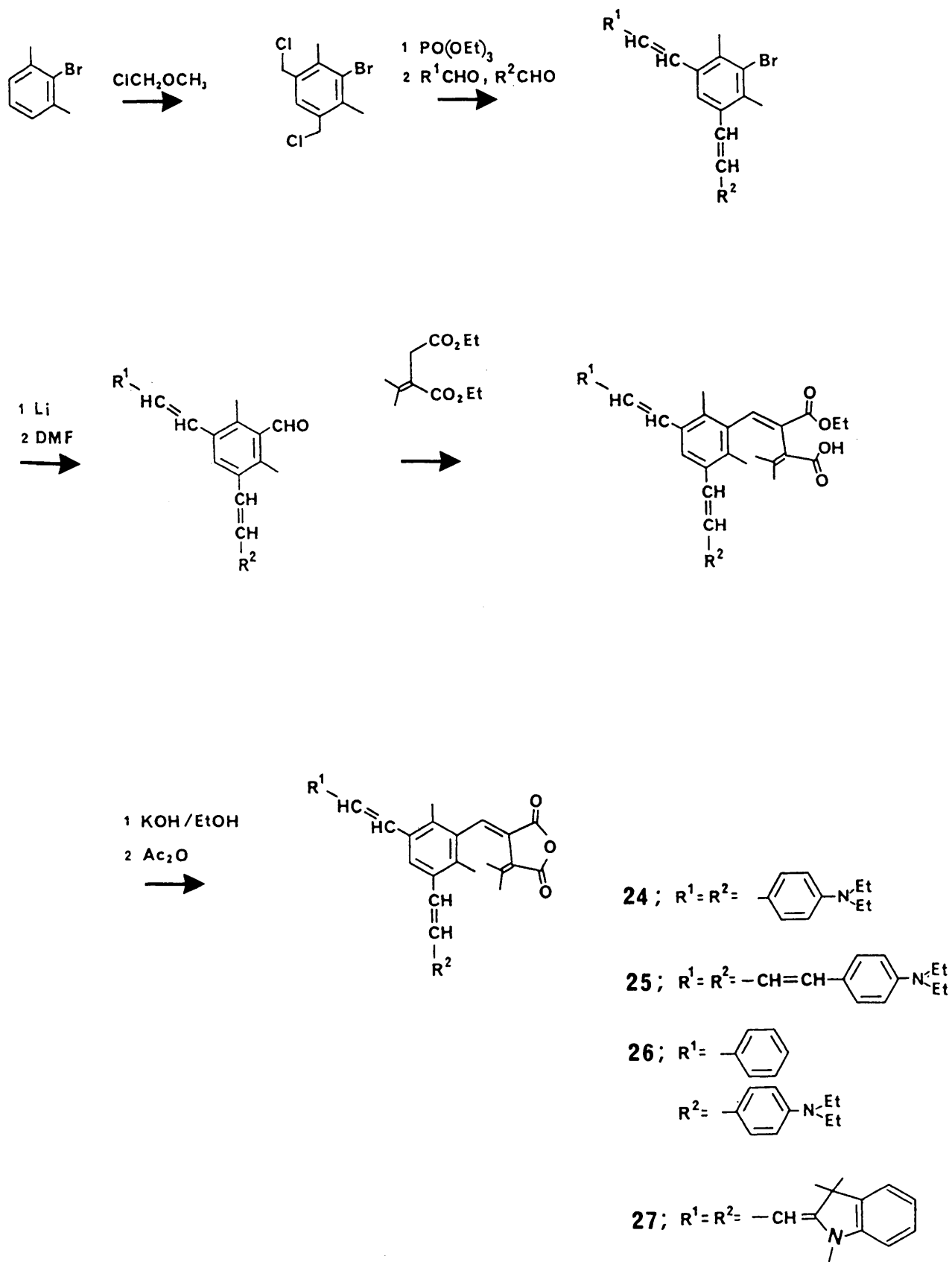


Fig. 2-6 Structures and synthetic route of fulgides 24-27

次に水素化ナトリウム 1.4 g およびジメトキシエタン 40 ml の混合物を室温でかきまぜながらリン酸エステル誘導体 7.5 g (0.018 mol) および p-ジエチルアミノベンズアルデヒド 6.4 g (0.036 mol) を加えた。添加後 60℃まで加熱し、水素の発生が見られた後、さらに加熱還流を 30 分間行った。次いで放冷し、反応液を氷水 200 ml に注ぎ込みベンゼン 100 ml で 2 回抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去して得られた固体をエチルアルコール-ベンゼンから再結晶することにより 5.3 g (0.010 mol, 55%) の 2-ブロモ-4,6-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-m-キシレンを得た。mp: 154-156℃。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.18 (12H, t, CH₃×4)、2.52 (6H, s, CH₃)、3.38 (8H, d, ビニル)、7.24-7.64 (9H, m, フェニル)。

2,6-ジメチル-3,5-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズアルデヒド。 2-ブロモ-4,6-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-m-キシレン 10 g (0.019 mol) および THF 150 ml を窒素雰囲気下、-70℃に冷却し、1.6 M ブチルリチウム-ヘキサン溶液 16 ml を加えた。10 分間かきまぜを行なった後 DMF 5 ml を加え室温で 2 時間かきまぜを行った。ついで、反応液を氷水 100 ml に注ぎ込みベンゼン 100 ml で 2 回抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した後生じた固体をベンゼン-メチルアルコールから再結晶することにより 8.4 g (0.018 mol, 95%) の 2,6-ジメチル-3,5-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズアルデヒドを得た。mp: 168-169℃。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.18 (12H, t, CH₃×4)、2.53 (6H, s, CH₃×2)、3.40 (8H, q, CH₂×4)、6.67 (2H, d, ビニル)、6.86 (2H, d, ビニル)、7.04-7.85 (9H, m, フェニル)、10.7 (1H, s, CHO)。

2-[2,6-ジメチル-3,5-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)ベンジリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド 24。3-イソプロピリ

デンコハク酸ジエチル 1. 5 g (6.9 mmol) および 2,6-ジメチル-3,5-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズアルデヒド 3.0 g (6.3 mmol) よりフルギド 3 や 20 と同様にして反応および処理を行い、生じた固体をクロロホルム-ヘキサンから再結晶することにより 0.70 g (1.2 mmol, 20%) の Z-フルギド 24 を得た。mp: 211–213°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ = 1.20 (12H, t, CH₃ × 4)、2.28 (6H, s, CH₃ × 2)、2.40 (3H, s, CH₃)、2.62 (3H, s, CH₃)、3.40 (8H, q, CH₂ × 4)、6.60–7.80 (14H, m, ビニル、フェニル)。MS (m/z): 603 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 79.47、H 7.70、N 4.70%、C₄₀H₄₆N₂O₃ としての計算値 C 79.70、H 7.69、N 4.65%。

(フルギド 25 の合成)

2-ブロモ-4,6-ビス[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-m-キシレン。フルギド 24 で用いたリン酸ジエチル誘導体 5.2 g (12.5 mmol) および p-ジエチルアミノシンナムアルデヒド 5.0 g (25 mmol) より 2-ブロモ-4,6-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-m-キシレンと同様にして反応を行い 1.5 g (2.6 mmol, 21%) の 2-ブロモ-4,6-ビス[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-m-キシレンを得た。mp: 214–216°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.17 (12H, t, CH₃ × 4)、2.49 (6H, s, CH₃ × 2)、3.38 (8H, q, CH₂ × 4)、6.59–7.60 (17H, m, ビニルおよびフェニル)。
2-[3,5-ビス(1-p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-2,6-ジメチルベンジリデン-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド 25。2-ブロモ-4,6-ビス[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-

1、3-ブタジエニル)-m-キシレンから2、6-ジメチル-3、5-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズアルデヒドと同様な反応により3、5-ビス[4-(p-ジエチルアミノフェニル)-3、5-ブタジエニル]-2、6-ジメチルベンズアルデヒドを得た。次いで得られたベンズアルデヒド誘導体

0.80 g (1.5 mmol) および3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル
0.40 g (1.8 mmol) からフルギド3や20と同様にして反応および処理を行い0.13 g (0.20 mmol, 13%) のZ-フルギド25を得た。
mp: 137-139°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.17 (12H, t, CH₃×4)、2.22 (6H, s, CH₃×2)、2.36 (3H, s, CH₃)、2.58 (3H, s, CH₃)、3.38 (8H, q, CH₂×4)、6.59-7.71 (17H, m, ビニルおよびフェニル)。

(フルギド26の合成)

2-ブロモ-4-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-スチリル-m-キシレン。フルギド24で用いたリン酸ジエチル誘導体5.2 g (12.5 mmol) およびベンズアルデヒド1.35 g (12.5 mmol)、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド2.2 g (12.5 mmol)の混合物を水素化ナトリウム-ジメトキシエタン溶液に同時に加え、2-ブロモ-4、6-ビス(p-ジエチルアミノスチリル)-m-キシレンと同様にして反応および処理を行い、1.5 g (3.3 mmol, 26%) の2-ブロモ-4-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-スチリル-m-キシレンを得た。mp: 138-139°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.18 (6H, t, CH₃×2)、2.53 (6H, s, CH₃×2)、3.38 (4H, q, CH₂×2)、6.62-7.65 (14H, m, ビニルおよびフェニル)。

3-(p-ジエチルアミノスチリル)-2、6-ジメチル-5-スチリルベンズアルデヒド。2-ブロモ-4-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-スチリル-m-キシレン1.5 g (3.3 mmol) より2、6-ジメチル-3、5-ビ

ス (p-ジエチルアミノスチリル) ベンズアルデヒドと同様にして反応を行い、3-(p-ジエチルアミノスチリル)-2,6-ジメチル-5-スチリルベンズアルデヒド0.70 g (1.7 mmol, 52%)を得た。mp: 155-156°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.19 (6H, t, CH₃×2)、2.54 (6H, s, CH₃×2)、3.35 (4H, q, CH₂×2)、6.63-7.86 (14H, m, ビニルおよびフェニル)、10.7 (1H, s, CHO)。

2-[2,6-ジメチル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-スチリルベンジリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物、フルギド26。3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル0.50 g (2.3 mmol) および3-(p-ジエチルアミノスチリル)-2,6-ジメチル-5-スチリルベンズアルデヒド0.70 g (1.7 mmol) からフルギド3や20と同様にして反応を行い、0.12 g (0.23 mmol, 14%)のZ-フルギド26を得た。mp: 193-194°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.18 (3H, s, CH₃)、2.28 (6H, s, CH₃×2)、2.40 (43H, s, CH₃)、2.61 (3H, s, CH₃)、3.43 (4H, q, CH₂×2)、6.63-7.60 (14H, m, ビニルおよびフェニル)。MS (m/z): 531 (M⁺)。元素分析: 分析値 C 80.50、H 7.02、N 2.64%、C₃₆H₃₇NO₃としての計算値 C 81.32、H 7.02、N 2.63%、C₃₆H₃₇NO₃+1/2H₂Oとしての計算値 C 79.97、H 7.08、N 2.59%。

(フルギド27の合成)

2-プロモ-4,6-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル]-m-キシレン。フルギド24で用いたリン酸ジエチル誘導体8.4 g (20 mmol) および2-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)アセトアルデヒド8.0 g

(40 mmol) より 2-ブロモ-4,6-ビス(p-ジエチルアミノステリル)-m-キシレンと同様にして反応を行い、4.0 g (6.9 mmol、35%) の 2-ブロモ-4,6-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル]-m-キシレンを得た。mp: 245-248°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.65 (12H, s, CH₃×4)、3.14 (6H, s, CH₃×2)、5.50 (2H, d, ビニル)、6.43-7.55 (13H, m, ビニルおよびフェニル)。

2,6-ジメチル-3,5-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロインドリリデン)-1-プロペニル]ベンズアルデヒド。2-ブロモ-4,6-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル]-m-キシレン 3.5 g (6 mmol) より 2,6-ジメチル-3,5-ビス(p-ジエチルアミノステリル)ベンズアルデヒドと同様にして反応を行い、1.2 g (2.3 mmol、38%) の 2,6-ジメチル-3,5-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル]ベンズアルデヒドを得た。mp: 237-239°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.66 (12H, s, CH₃×4)、2.49 (6H, s, CH₃×2)、3.15 (6H, s, CH₃×2)、5.50 (2H, d, ビニル)、6.56-7.76 (13H, m, ビニルおよびフェニル)、10.7 (1H, s, CHO)。

フルギド27。3-イソプロピリデンコハク酸ジエチル 0.76 g (3.5 mmol)、2,6-ジメチル-3,5-ビス[3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル]ベンズアルデヒド 1.7 g (3.2 mmol) よりフルギド3や20と同様にして反応を行い、0.29 g (0.45 mmol、14%) の Z-フルギド27を得た。mp: 164-169°C。¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 1.66 (6H, t, CH₃×2)、2.23 (6H, s, CH₃×2)、2.39 (3H, s,

CH₃)、2.61 (3H、s、CH₃)、3.13 (6H、s、CH₃×2)、
5.50 (32H、d、ビニル)、6.42-7.67 (14H、m、ビニルお
よびフェニル)。MS (m/z) : 651 (M⁺)。元素分析：分析値 C
80.82、H 7.12、N 4.13%、C₄₄H₄₆N₂O₃としての計算
値 C 81.20、H 7.12、N 4.30%。

2-5 まとめ

2-2、3および4において示したように、ヘテロ環構造を有するフルギド誘導体およびベンゼン環構造を有するフルギド誘導体27種、うち新規化合物22種を得ることができた。以下に合成収率を中心にまとめた結果について記す。

(ヘテロ環型フルギドの合成)

表2-3には、ヘテロ環型フルギド1-3、6-18の合成収率およびStobbe

Table 2-3 Yields of Fulgide and Base used in Stobbe Condensation^{a)}

Fulgide	Yield(%)		LDA ^{b)}
	Base/NaH (NaOEt)	K ^t -BuO	
1	6		
2	1		
3			2.3
6	18		
7	1.2		
8	0.2		
9	0.13		
10	2		
11	3		
12	3		
13	7		
14	21		
15	0.9		
16		15	
17		9	
18	trace	18	
19	trace	3	
20			15
21		6	
22		trace	5
23			6
24			20
25			13
26			14
27			14

a) The listed yields are based upon a mole ratio of the purified crystal of E- or Z-fulgide and a starting material, acetyl or formyl derivative of heterocycle in Stobbe reaction.

b) Lithium diisopropylamide.

縮合において用いた塩基触媒を示した。合成収率は第2段めのStobbe縮合、加水分解そして脱水反応後に得られたフルギドの精製収率である。フルギド1、2、6-15は同一の塩基を用いてStobbe縮合を行っており、そのフルギド精製収率の値は環の種類によって大きく異なっている。もっとも高い収率を示したのはイソオキサゾール環を有するフルギド14であり、次いでチオフェン環型フルギド6、フラン環型フルギド1、ピラゾール環型フルギド13、11、12そしてピロール環型フルギド、インドール環型フルギド10、7、15、8、9であった。Johnson³⁾によればStobbe縮合においてまず、コハク酸ジエチルに塩基が作用しエノラートを形成する。次いでこれがカルボニル化合物を攻撃し、アルコキシドを生成する。この生成したアルコキシドは分子内で閉環し、5員環ラク톤を形成する。そして塩基の作用により、再び開環し不飽和半エステルを生成する(図2-7)。本研究における合成収率はヘテロ環の種類に依存しており、反応部位(アセチル基)において立体的な差が少ないことからヘテロ環の電子性が原因と考えられる。すなわち、ヘテロ環に電気陰性な結合(C=N)を有しているアセチルオキサゾール、アセチルピラゾール誘導体は、反応部位のカルボニル(アセチル)基の分極が高まっており、塩基によって生じるコハク酸ジエチルのエノラートに対して比較的高い反応性を示すのに対し、アセチルピロールやアセチルインドール誘導体はヘテロ環の高い電子供与性のために、逆にカルボニルの分極が妨げられ反応性が低下したものと思われる。またピロール環型フルギドの

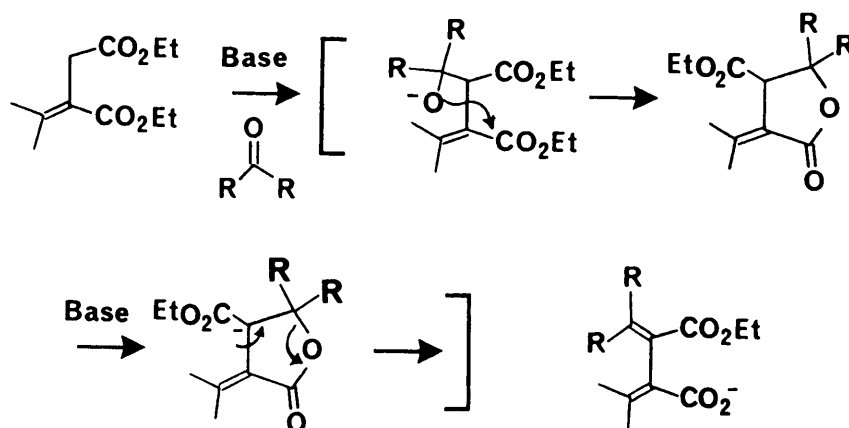


Fig. 2-7 Stobbe condensation reaction

中でも環上に電子受容性の置換基であるシアノ基を有するフルギド**10**は比較的高い収率（2%）で得られておりヘテロ環の電子的な効果が同様に表われたものと思われる。

一方、フラン環型フルギド**2**は**1**と比較して低い収率を示した。**2**は他のフルギドとは異なり、コハク酸部分にイソプロピリデン基のかわりにペンタニリデン基が導入されており、立体的に混みあっているために反応初期のコハク酸エステルのエノラート形成が抑制され、収率が低下したものとする。またオキサゾール環型フルギド**16**および**17**、チアゾール環型フルギド**18**は使用する塩基を水素化ナトリウムからカリウム *t*-ブトキシドとすることにより収率を改善することができた。塩基として水素化ナトリウムを用いたフルギド**18**の合成では短時間で反応は終結するものの、得られるフルギドは極わずかであった。水素化ナトリウムを塩基として使用した場合、実質的にエノラート形成に機能するのはナトリウムエトキシドとしてであり、その塩基度は共役酸の pK_a （酸解離定数 2.2）の値で 1.8²³）と報告されている。一方、カリウム *t*-ブトキシドのそれは 1.9 であり、高い塩基度を有している。また、ナトリウムエトキシドと比較して求核性が低く²³）、3-イソプロピリデンコハク酸ジエチルのエノラート形成が容易である。これらの理由によりフルギド**18**における収率に差が生じたものと思われる。

ヘテロ環への電子供与性基の導入を試みたフルギド**19**から**23**の合成ではチオフェン環5位にスチリル基が導入されたフルギド**19**において使用される塩基を水素化ナトリウムから同様にカリウム *t*-ブトキシドに変更することにより低収率ながら**19**を得ることに成功した。水素化ナトリウムではフルギド**18**とは異なり反応が進行せず原料回収に終わった。チオフェン環と共役したスチリル基の導入はフルギド**7**や**8**と同様にカルボニル（アセチル）基の分極を弱め、コハク酸エステルに対する反応性をさらに低下させたものとする。また、オキサゾール環に強力な電子供与性基である *p*-ジメチルアミノフェニル基が導入されたフルギド**21**の合成では、この結果を踏まえカリウム *t*-ブトキシドを塩基として使用し6%の収率で**21**を得ることができた。一方、フルギド**21**における

p-ジメチルアミノフェニル基をp-ジメチルアミノスチリル基に置き換えたフルギド**22**の合成ではカリウムt-ブトキシドを用いても十分な量が得られなかった。電子供与性基の存在に加えて置換基中に共役鎖があり、カルボニル基の分極がより一層妨げられたためと考えた。そこで、さらに強力な塩基であるLDA（アミドの共役酸であるアンモニアのpKaの値として3.6が報告されている²⁴）により反応を行ない5%の収率でフルギド**22**を得ることができた。フルギド**20**や**23**においても同様にLDAを用いて反応を行ない、おのおの15%および6%の収率で得ることができた。LDAを用いたフルギド合成は横山ら⁵によって試みられ、嵩高いアセチル化物と3-イソプロピリデンコハク酸ジエチルとの反応において効果のあることが報告されている。今回の実験結果から、LDAは立体的に障害のあるStobbe反応のみならず、電子的に反応性の低下したアセチル化物との反応においても有効であることが明らかとなった。

（ベンゼン環型フルギド）

表2-3にはベンゼン環型フルギド**24** - **27**のStobbe縮合以降の合成収率（精製収率）も合わせて示した。いずれのフルギドもLDAを用いて反応を行っており、その結果高い収率を示している。これらのフルギドは図2-6に示したように2箇所共役鎖を含む電子供与性基（例えばp-ジエチルアミノスチリル基）があり、今までの結果からは低い反応性が予測される。しかしながら、塩基として強力なLDAを用いた上に反応基質がケトンではなくアルデヒドであったために、立体障害も少なく、その結果表中に示された高い収率となったものである。また、p-ジエチルアミノスチリル基の導入されたチオフェン環型フルギド**20**においても反応基質としてアルデヒドを用い、またLDAを塩基として使用することにより15%の高収率でフルギドが得られた。

従来よりフルギド合成収率は、一般に低く、評価のための十分な量が得られにくいとされてきた。今回、合成されたフルギドはそのすべてがフォトクロミズムを示すことが明らかとなっており、特に電子供与性基の導入されたフルギドにお

いては反応基質-触媒の組み合わせをアルデヒド-LDAとすることが収率の向上に効果のあることが示された。

第2章 参考文献

- 1) J. Whittall, "Photochromism, Molecule and Systems", ed. by H. Durr and H. Bouas-Laurent, p. 467, Elsevier, Amsterdam (1990).
- 2) H. Stobbe, *Ber.*, **37**, 2236 (1904).
- 3) W. S. Johnson, G. H. Daub, *Org. React.*, **6**, 1 (1951).
- 4) a) H. G. Heller and S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 197.
b) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 202.
- 5) 横山泰、栗田雄喜生、*有合化*、**49**、364 (1991)
- 6) J. Kiji, H. Konishi, T. Okano, S. Kometani, A. Iwasa, *Chem. Lett.*, **1987**, 313.
- 7) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569 (1988).
- 8) A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 957.
- 9) H. G. Heller, "New Fatigue-resistant Organic Materials" in "Fine Chemicals for the Electronic Industry", ed. by P. Bamfield, Royal Soc. Chem., London (1986), p. 120.
- 10) S. N. Oliver, H. G. Heller, S. A. Harris, 特開 61-267578.
- 11) 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、*日化*、**1993**、209。
日比野純一、安藤栄司、*日化*、**1990**、1129。
- 12) A. W. Allan and B. H. Walter, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 1397.
- 13) H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizuka, A. Kaneko, M. Furui and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3968 (1989).
- 14) C. Rappe, *Acta Chimica Scand.*, **22**, 1853 (1968).
- 15) 春木英一、*日化*、**86**、942 (1964)。岡宮二郎、*日化*、**87**、

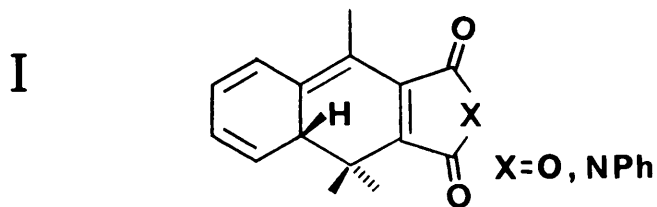
- 16) A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1262 (1992).
- 17) B. Yom-Tov and S. Gronovitz, *Chem. Scr.*, **3**, 37 (1973).
- 18) D. J. Chadwick, J. Chambers, G. D. Meakins and R. L. Snowden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1766.
- 19) G. P. Nilles, M. J. Zabik, R. V. Connin and R. D. Schuetz, *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 699 (1976).
- 20) G. M. Peters, F. A. Stuber and H. Ulrich, *J. Org. Chem.*, **40**, 2243 (1975).
- 21) A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2352 (1992).
- 22)有機合成実験法ハンドブック、丸善、1990、p. 365.
- 23)有機合成法、東京化学同人、1984、p. 2.
- 24)大学院有機化学（上）、講談社サイエンティフィック、1988、p. 168.

3-1 はじめに

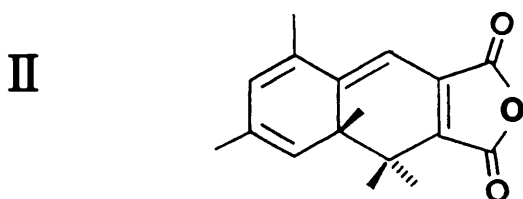
第1章、緒言において述べたように、本研究はフォトクロミック材料の光記録媒体への応用を目的としている。光記録媒体としてのフォトクロミック材料に求められる吸収スペクトル特性としては、まず着色体（フルギドでは閉環体）が近赤外域に吸収を有することであると考えられる。現在、民生用に使用されている半導体レーザーは830および780 nmの波長で発振しており、この波長の光に感受性を有することが望まれる。また、その一方で最近のレーザー関連技術の進歩は目覚ましく可視域に発振波長を有する半導体レーザーも出現しつつある。したがって近赤外域に吸収を持つことは重要ではあるが必須ではなくなりつつある。このような周辺状況の変化の中で材料に求められるのは、近赤外域も含めた多様な感受性であると考えられる。レーザーの種類に応じて材料を選択できる豊富な特性を保有することは光記録媒体のみならず様々な応用の可能性を高めるものであり、フォトクロミック材料開発を推進していく上で好ましい方向である。そして分子固有の値であるモル吸光係数は良質な再生信号を得るためには高い値であることが望まれる。一方、光応答性はフォトクロミック反応量子収率として測定されており、着色および退色ともより高い値が望まれる。

本研究において取り上げたフルギド誘導体は、ある種の化合物についてはその吸収スペクトル特性や光応答性が検討されている。Hellerら¹⁾は1981年の論文においてフラン環型フルギド**1**、(2-[1-(2,5-ジメチル-3-フリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物)を、そして1985年にはチオフェン環型フルギド**6**²⁾、(2-[1-(2,5-ジメチル-3-チエニル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物)のフォトクロミズム性をおのおの報告している。フルギド**1**は、現在(1992年)においても注目を浴びており、依然として光記録媒体の有力な候補の1つである。したがって、本研究においては材料特性の基準をこのフルギド**1**に置き検討を行うこととした。

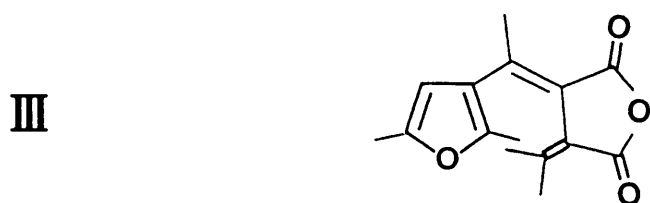
**Photocyclized Form of Benzylidene Fulgide
;Thermally Unstable**



**Mesitylidene Structure of Fulgide;
Thermally Stable Photocyclized Form**



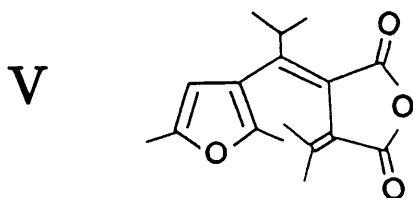
**Furylethylidene Structure of Fulgide;
Increase of Quantum Yield for Coloration**



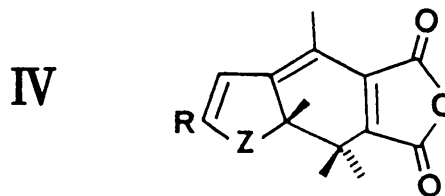
$\lambda_{\max}=494\text{nm}, \phi_{12}=0.20$

**Bulky Isopropyl Structure;
Increase of Quantum Yield**

**Thienyl, Pyrrolylethylidene
Structure; Bathochromic Shift of
Colored Form of Fulgide**



$\phi_{12}=0.56$



Z=S, R=Me, $\lambda_{\max}=515\text{nm}$
Z=N-Me, R=H, $\lambda_{\max}=633\text{nm}$

Fig. 3-1 Studies of Fulgides, 1972 to 1986

図3-1に、Hellerらおよび栗田らによる吸収スペクトルや光応答性等に関する研究経過を簡単にまとめた。まず、Hellerらは1967年に光環化反応を扱う **overcrowded molecules**に関する研究を開始している³⁾。その一連の報文の中で1972年に、はじめてベンゼン環型フルギドのフォトクロミズム性について報告している(図3-1中I)⁴⁾。紫外線照射によって光閉環がおこり反応に伴ってフルギドを含む溶液の色が黄色から橙色へ変化し、続いて可視光を照射すると元へ戻り、この化合物がフォトクロミズムを示すことが報告されている。しかしながら、この段階ではまだ熱安定性に乏しく(着色体I)、暗所において容易に元へ戻ってしまうことが指摘されており、かつ光照射によって不可逆な

1、5-Hシフト副反応がおこることも指摘された。ついで、これを解決する手段としてベンゼン環上に3つのメチル基の導入を試み、熱的安定性の向上が計れることを示した(II)⁵⁾。そして、次に発色反応量子収率の増大や着色体吸収の長波長化を目的として環をベンゼン環からヘテロ環に置き換え、フルギド1や6さらにピロール環型フルギドの合成を行った⁶⁾。その結果、量子収率は0.2に増大し(III)、着色体吸収波長もヘテロ環構造を変化させることにより494 nmから633 nmに深色移動させることに成功した(IV)。しかしながら、光記録媒体として重要な特性である半導体レーザ発振波長適合性は得られておらず実用には不十分であった。一方、栗田らは1985年頃からフラン環型フルギド1を中心とした研究を行い、嵩高い置換基(イソプロピル基)の導入により、さらに着色反応量子収率が向上することを示した(V)⁷⁾。立体的な効果により着色反応量子収率が向上する事実は実用的な観点からも興味深い現象である。

本章においてはこれらの報告されたフルギド化合物の特性評価結果を踏まえ、フルギド構造中、主にヘテロ環を変化させ、さらに電子供与性基を環上へ導入し、その構造変化が吸収スペクトル特性や光応答性にどのような影響を与えるのか検討を行なったのでその結果を報告する。

3-2 吸収スペクトル特性

3-2-1 吸収スペクトル測定について

フルギド誘導体の吸収スペクトル測定は、希薄トルエン溶液中またはPMM A ; poly(methyl methacrylate)薄膜中において行った。溶液中の場合はフルギドを精秤し、トルエンに溶解することにより所定濃度のサンプル液を調製した。ついで、この溶液を吸収スペクトル測定用のフタ付きセル（光路長；1 cm）に入れ、まず紫外光照射を行った。図3-2に本研究において使用した光照射システムを示す。

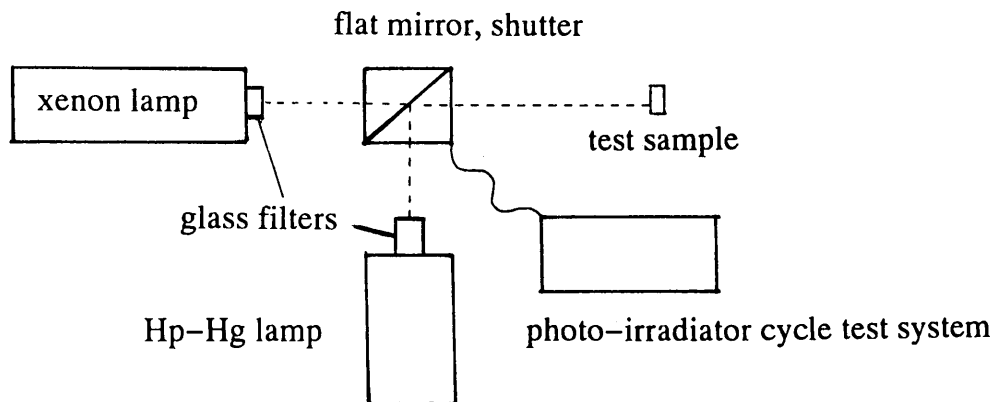


Fig. 3-2 Photo-irradiation system for photochromic reaction of fulgide

紫外光源としてはウシオ電機社製超高压水銀灯（250 W）を使用し366 nm輝線をガラスフィルター（東芝硝子社製、UV-D36C、UV-35）により取り出しサンプルに照射した。サンプルと光源の間には、シャッターおよびフラットミラーを設け空気圧によって上下できる構造としてあり、光照射繰り返しシステム（オムロン社製）との連動により照射時間の制御が行えるように工夫されている。所定時間照射した後、セルを取り出しスペクトロフォトメーター（日立U-3200）で吸収スペクトルおよび吸光度（Abs）を測定した。この操

作を吸光度の変化がなくなる光定常状態となるまで繰り返し、最後に得られた吸収スペクトルから極大吸収波長および飽和吸光度を求めた。次に、この発色した溶液を再び光照射システム内に設置し可視光を照射した。可視光源としてはウシオ電機社製300Wキセノン灯を用い、ガラスカットフィルターまたは干渉フィルター（いずれも東芝硝子社製）によりフルギド発色体の吸収域の波長の光を取り出し照射した。所定時間照射した後、同様に吸収スペクトル変化を記録した。また、この発消色反応を高速液体クロマトグラフィー（日立655リキッドクロマトグラム、可変UV検出器、カラム；メルク社製Si60（5 μ m）、展開溶媒；酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒、以後HPLCと略す）によって追跡した。紫外光照射によってE、Zそして着色体（C体；colored form）が生成するが、これらはHPLCあるいはカラムクロマトグラフィーによって分離が可能であった。EおよびZ異性体は可視光に感受せず、取扱が容易であり純品（薄層クロマトグラフィーで1スポットであることが確認されている）を得ることができた。そして366nmにおける検量線を作製し、UV検出器によりこれらの異性体の経時的な濃度変化を求めた。一方、着色体濃度は初期濃度とEおよびZ体濃度の差として求めた。そして先に測定した吸光度よりC体の吸収極大波長におけるモル吸光係数（ ϵ_{\max} ）を算出した。

一方、PMMA薄膜中の測定においては以下の構成（図3-3）を有する薄膜をガラス基板上に形成しサンプルとした。作成法としては、まずシクロヘキサノン：PMMA（協和ガス化学社製）：フルギド=100：12：3（フルギド濃度が20wt%の場合）の重量比で混合液を調製した。ついで、この溶液をスピコート法によってガラス基板（62 \times 62 \times 1mm）上に塗布した。スピコートは、300rpmで2秒、ついで3000rpmで30秒回転させた。回転終了後、常温で真空乾燥を行い溶媒を除去した。作成したサンプルは溶液中の場合と同様に光反応を行い、吸収スペクトル等の測定を行った。

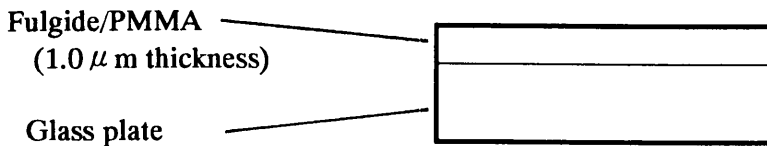


Fig. 3-3 Structure of Fulgide-PMMA sample

3-2-2 希薄溶液中における吸収スペクトル特性

(吸収スペクトル特性に及ぼすヘテロ環構造の効果)

図3-4にフラン環構造を有するフルギド1のトルエン溶液中での光照射に伴う吸収スペクトルの変化を示した。(a)は366nm紫外光照射による変化であり70秒で光定常状態に達した。つづいて450nm以上の波長の光を40秒間照射することにより完全に退色し、元のスペクトルと一致した(b)。着色体の吸収波長は495nmに位置し、無色体の吸収スペクトルと比較して良好な波長分離性を示した。さらに紫外光照射を行うと再び発色し、ほぼ元の発色体の吸収スペクトルと一致し優れたフォトクロミズム性を有していることがわかった。フルギド1は、図3-5に示した反応が光照射によって生じると考えられている1)。

まず、開環体には2種類の異性体(E、Z)が存在し紫外光の照射によりこれらは互いに異性化反応をおこす。構造的にはE、Zいずれも歪んでおり、その共役系は同一平面にはない。そのためこの開環体の溶液は淡い黄色を呈しているにすぎない。そして紫外光を照射すると6 π 電子環状反応がおこり閉環する。その結果生成した閉環体、7、7a-ジヒドロベンゾ[b]フラン-5、6-ジカルボン酸無水物は長い共役系を有している上に環によって共平面が維持されており可視域に吸収を有する着色体となる。

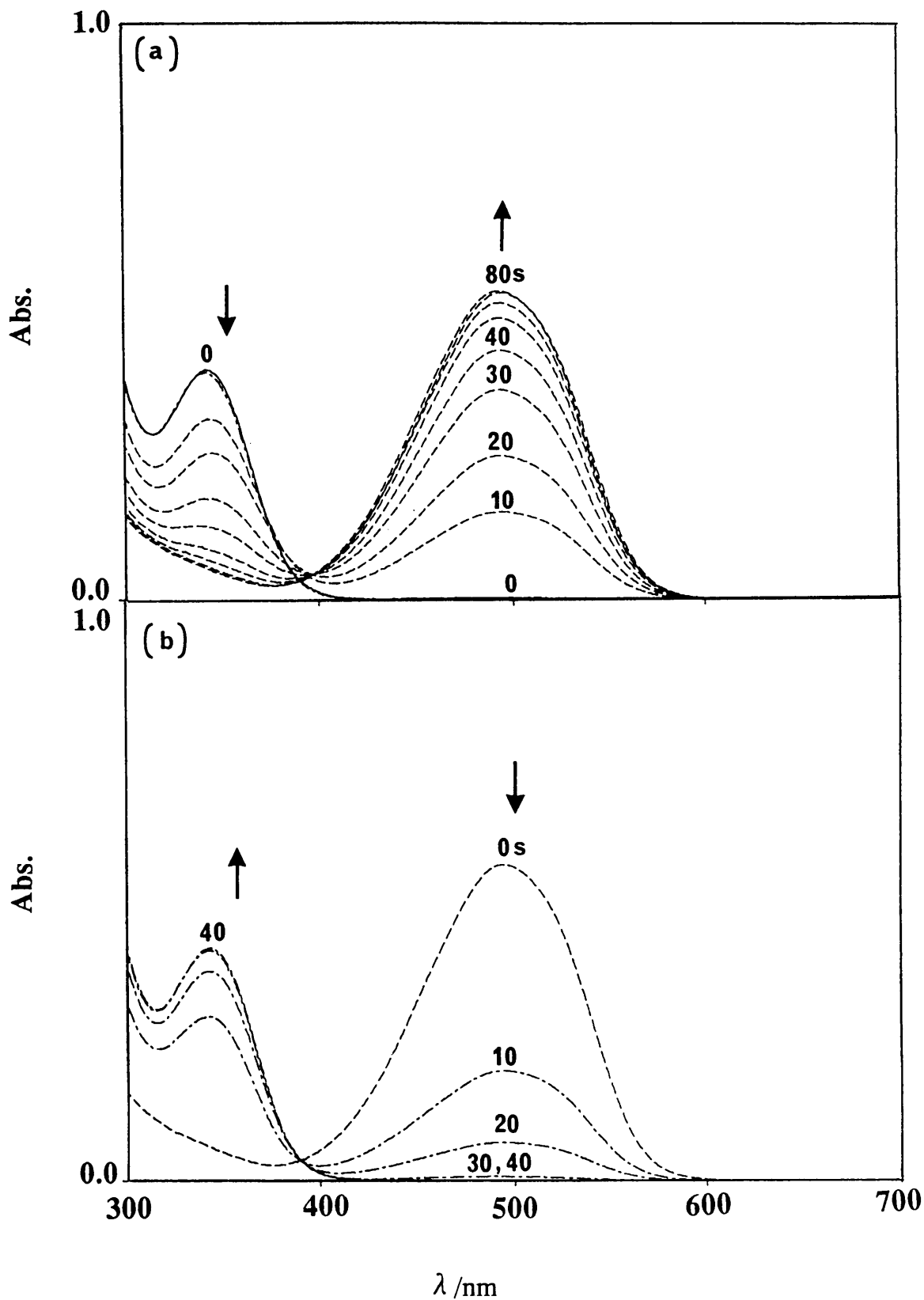


Fig. 3-4 Absorption spectral change of 3-furyl fulgide **1** in dilute toluene solution (0.8×10^{-4} M) with irradiation of UV(a) in 10-80s and visible light(b; $>450\text{nm}$) in 10-40s. Absorption curves around 345 and 495nm refer to E-fulgide and the colored forms, respectively. The values on the curves are the irradiation time.

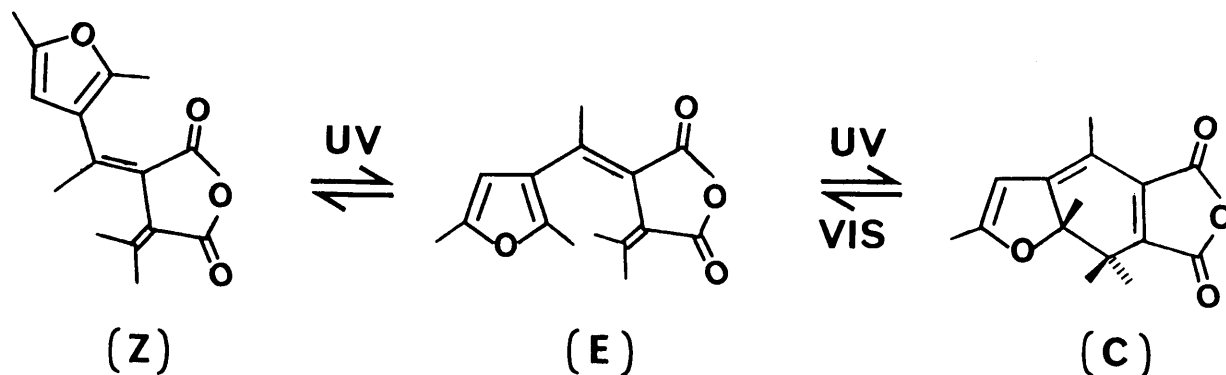


Fig. 3-5 Photochromic reaction of Furyl fulgide 1

図3-6にはピロール環型フルギド10の紫外(a)および可視光(b)照射による吸収スペクトルの変化を示した。まず、フルギド10を含むトルエン溶液に366nmの紫外光を2分間照射することにより光定常状態に達し、569nmに極大吸収を有する着色体に変化した。その吸収末端は700nmを越えている。この着色した溶液をHPLCにより分離し、その濃度を測定した結果68%が着色体に転換していることがわかった。フルギド1(83%)と比較してその転換率の値は低い。紫外域における吸収スペクトル変化が少ないことから着色体はその波長域で吸収を有しており、そのため光定常状態において無色体の割合が多くなったものと思われる。続いてこの着色した溶液に500nm以上の可視光を照射すると40秒ですみやかに退色し、さらに紫外光を再び照射するともとのスペクトルが得られた。図3-7には、ピラゾール環型フルギド11の紫外光照射による吸収スペクトル変化を示した。干渉フィルター(KL-37)を使用して366nm光を取り出しているため単位時間あたりの照射光量が少なく、飽和吸光度に達するまでに10分間を要している。紫外光照射によって生じた着色体は567nmに極大吸収を有しており、かつ幅広な吸収のために750nmにおいても感受性を示した。そして、この着色した溶液に可視光を照射すると速やかに退色しピラゾール環型フルギドにおいてもフォトクロミズム性が確認された。

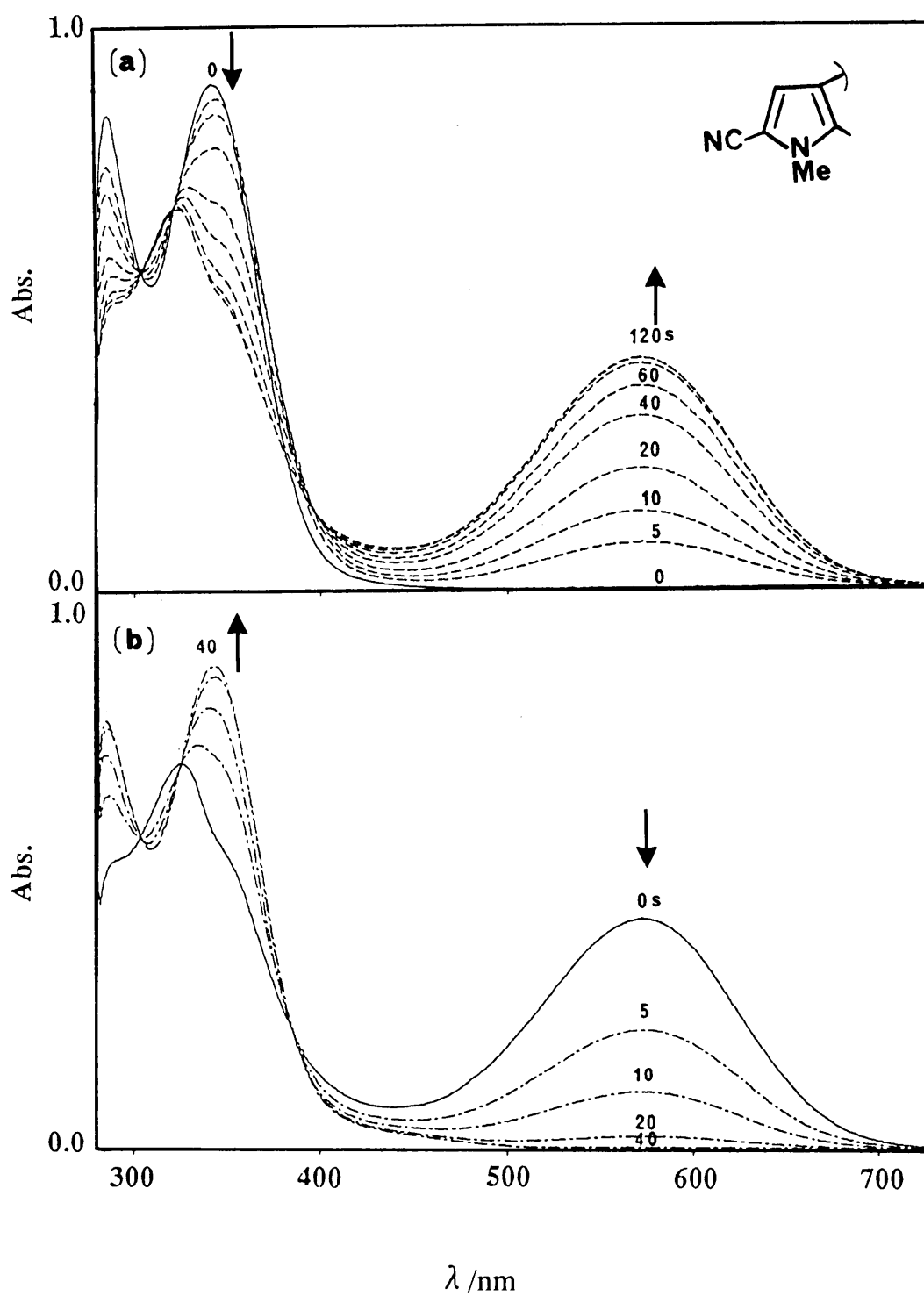


Fig. 3-6 Absorption spectral change of pyrrolyl fulgide **10** in dilute toluene solution (1×10^{-4} M) with irradiation of UV(a) in 5–120s and visible light(b) in 5–40 s. Absorption curves around 343 and 569 nm refer to E-fulgide and the colored forms, respectively. The values on the curves are the irradiation time.

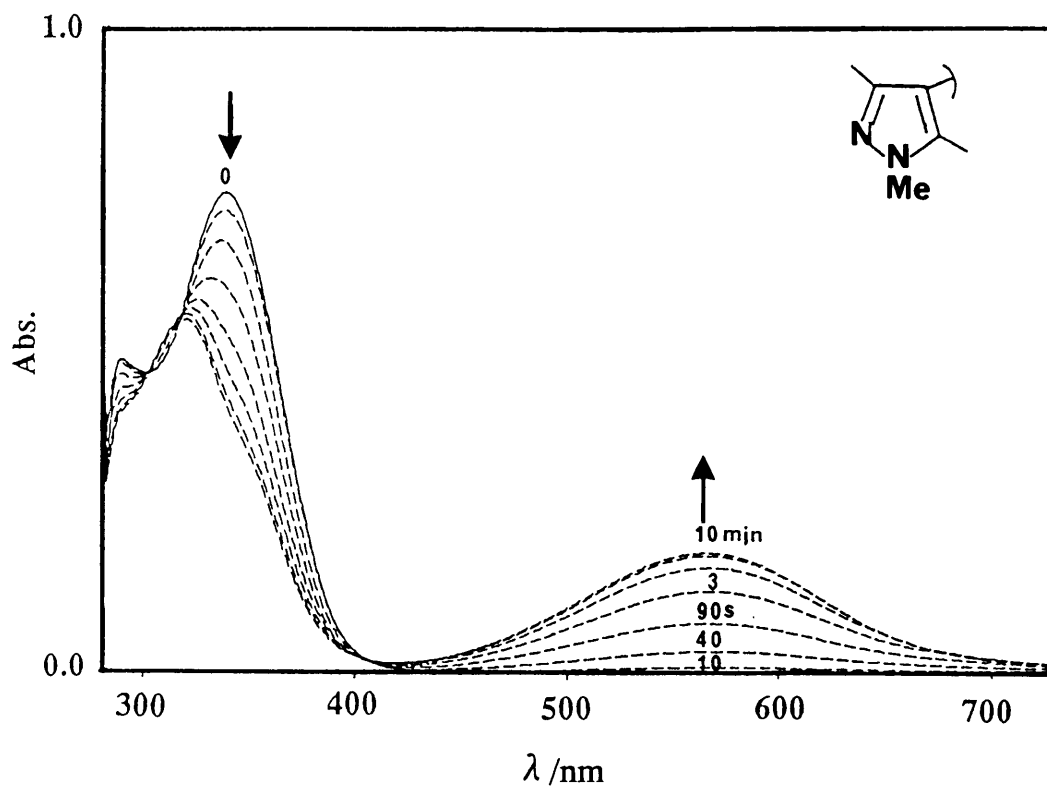


Fig. 3-7 Absorption spectral change of fulgide 11 in dilute toluene solution (1×10^{-4} M) with irradiation of UV light in 10-600s for coloration. Absorption curves around 337 and 567nm refer to E-fulgide and the colored form, respectively.

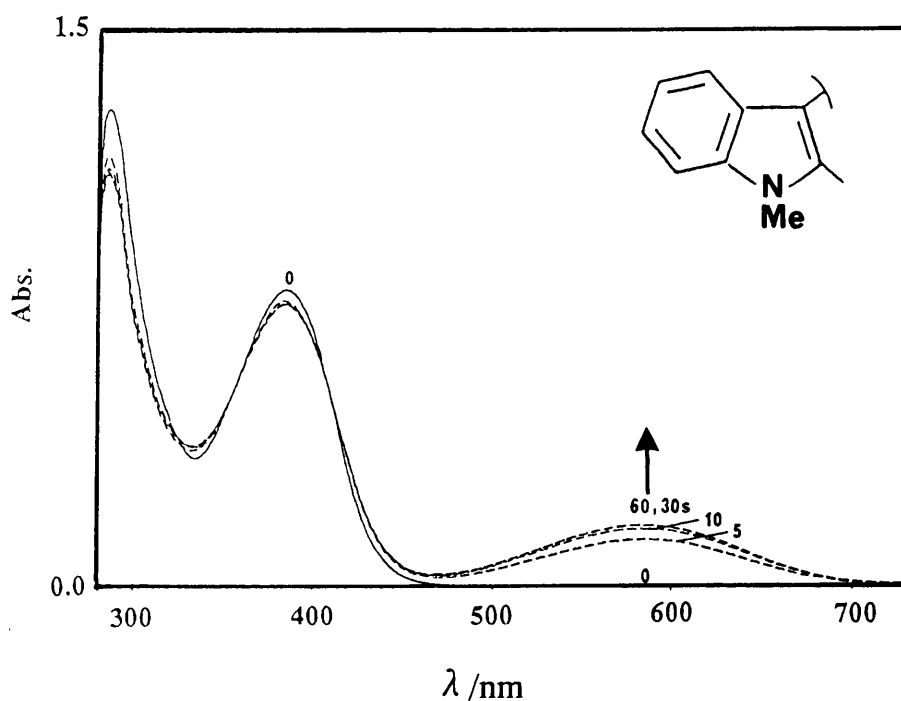


Fig. 3-8 Absorption spectral change of fulgide 15 in dilute toluene solution (1×10^{-4} M) with irradiation of UV light(366nm) in 5-60s for coloration. Absorption curves around 384 and 585nm refer to E-fulgide and the colored form, respectively.

図3-8には、インドール環型フルギド15の同様な紫外光照射による吸収スペクトルの変化を示した。60秒の照射により光定常状態に達し、585nmに極大吸収を有する着色体に変化した。紫外域における吸収スペクトルの変化は極わずかであり、フルギド10と同様に紫外光による戻り反応が同時におこっているものと思われる。ついで、この着色液に500nm以上の波長の可視光を照射することにより退色反応を行いフォトクロミズム性を確認した。

オキサゾール環型フルギド16の紫外光照射に伴う吸収スペクトルの変化を図3-9に同様に示した。366nm光を70秒間照射することにより462nmに極大吸収を有する着色体に転換した。吸収強度が他のフルギドと比較して高く、またHPLC測定結果から高い転換率(84%)で着色体が生成していることが明らかとなった。次いで、この着色液に390nm以上の光を照射することにより、退色反応を行い60秒で完全にもとのスペクトルと一致することを確認した。

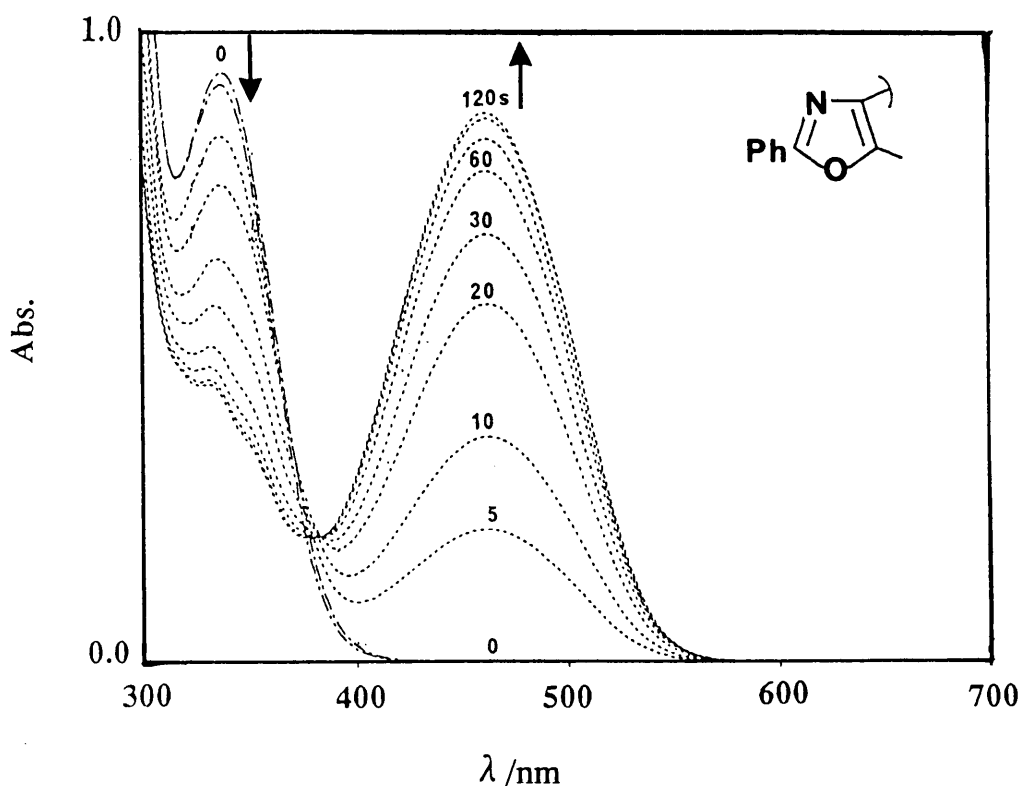


Fig. 3-9 Absorption spectral change of fulgide 16 in dilute toluene solution (1×10^{-4} M) with UV light(366nm) irradiation in 5-120s for coloration. Absorption curves around 337 and 465nm refer to E-fulgide and the colored form, respectively.

図3-10および3-11にはフルギド1-4、6、10、12そして18のトルエン溶液中 ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) 紫外光照射によって生じた光定常状態での吸収スペクトルを示した。

また、表3-1にはトルエン溶液中でのフルギド無色体(E異性体) および着色体(C体)の吸収極大波長およびモル吸光係数を示した。まず、フラン環型フルギド1-4ではフルギド構造中コハク酸部分のイソプロピリデン基(フルギド1)をより嵩高いペンタニリデン基(フルギド2)やアダマンチリデン基(フルギド3)に置き換えることにより、着色体吸収の深色シフトが見られた。

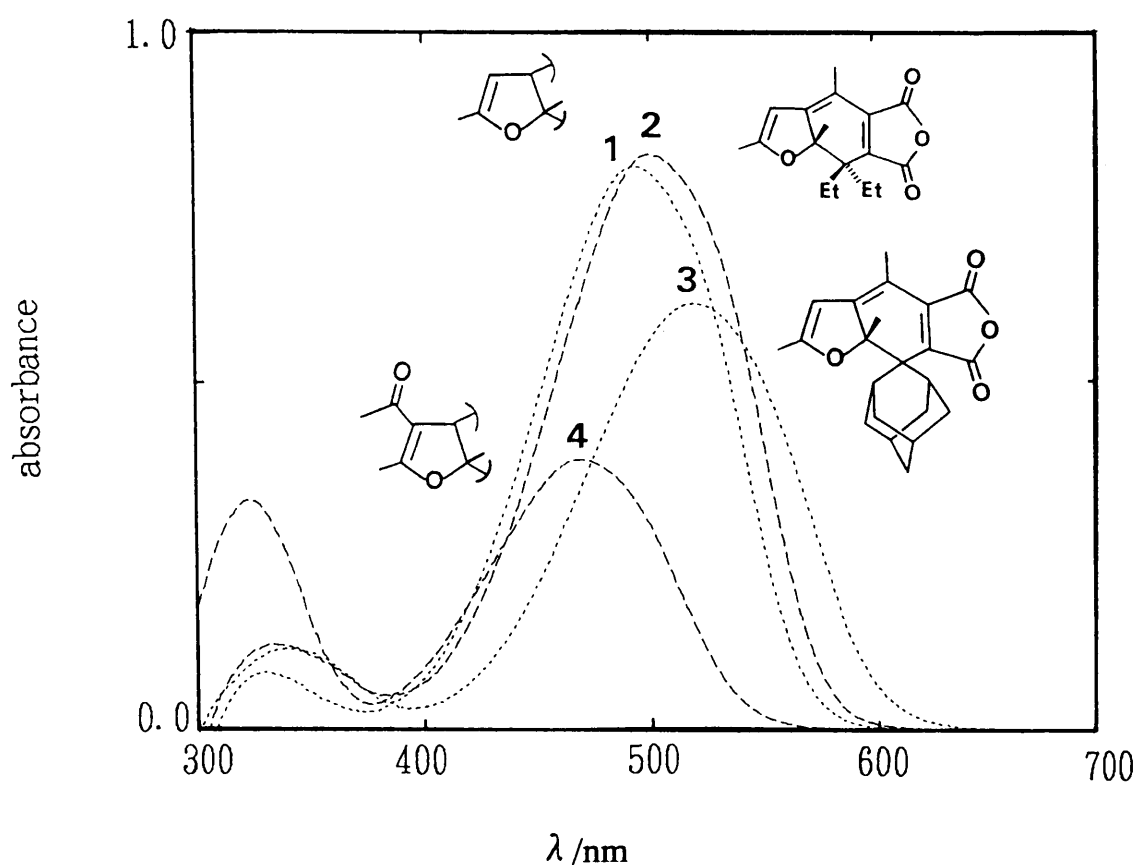


Fig. 3-10 Absorption spectra of colored form of fulgide 1-4. UV light was irradiated on a dilute toluene solution of fulgides ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) for photostationary state (pss) of coloration, hereafter, the spectra was no more changed on further UV irradiation.

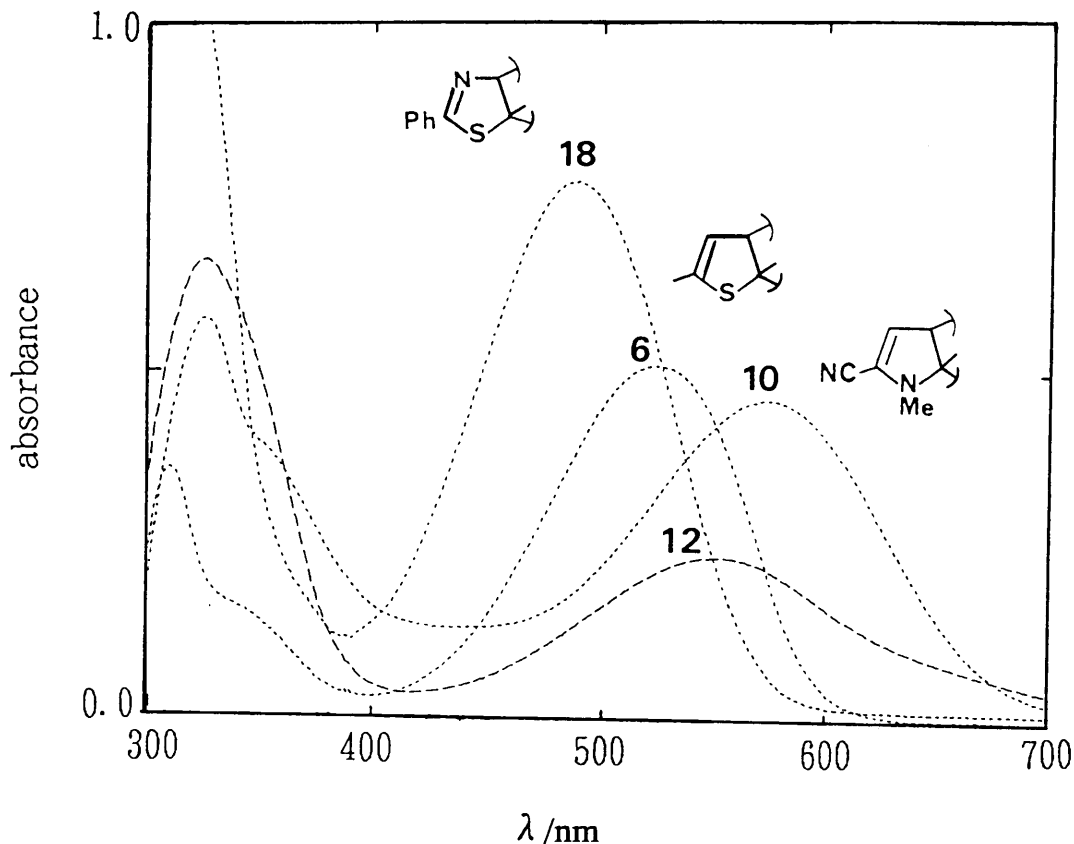


Fig. 3-11 Absorption spectra of colored form of Fulgide 6, 10, 12 and 18 in dilute toluene solution of fulgide(1×10^{-4} M) at pss

また、フラン環4位にアセチル基が導入されたフルギド4では図3-10に示したように吸収波長は逆に23 nm短波長側にシフトした。分子モデルからはフルギド着色体の共役系に立体的な影響を及ぼすとは考えられずアセチル基の電子的な効果により浅色シフトがおこったものとする。また、フルギド1-3と比較して4の吸収強度は低く同一濃度でありながら半分以下であった。無色体から着色体への転換率を測定すると51%であることがわかりアセチル基の導入が着色体の紫外域における吸収を高め、その結果戻り反応(消色反応)が同時におこっていることが示された。

また、ヘテロ環構造と着色体の極大吸収波長との関係ではイソオキサゾール環型フルギド14が最も短波長に吸収を有し、ついでオキサゾール16、4-アセチル置換フラン4、チアゾール18、フラン1、チオフェン6、ピラゾール13、12、11、シアノ置換ピロール10、インドール15、ピロール8、9そして7であった。

Table 3-1 Spectroscopic Properties of Fulgides in Toluene Solution

Fulgide	E ^{a)}	C ^{b)}
	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{CM}^{-1})$	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{CM}^{-1})$
1	345 (6100)	495 (9200)
2	344 (6300)	500 (9900)
4	318 (5700)	472 (8300)
5	c)	500 (8400)
6	333 (5100)	520 (5300)
7	360 (6700)	634
8	365 (8150)	614
9	375 (11700)	620
10	343 (8400)	569 (6800)
11	337 (5850)	567
12	335 (7200)	550 (4800)
13	354	550
14	306 (7690)	433
15	384 (7600)	585
16	337 (10100)	465 (11000)
17	336 (8000)	465 (10000)
18	297 (18500)	488 (8200)

a) In a case that initial form of fulgide was Z- or a mixture of E- and Z-isomer, UV and visible light was irradiated on the solution of fulgide to isomerize it into E-isomer. The isomer was isolated from the solution by column chromatography and a toluene solution was prepared.

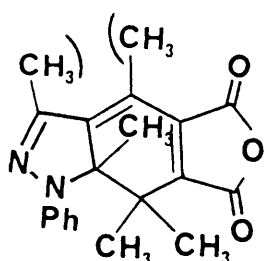
b) Molar absorption coefficients were based upon the mole fractions of colored form at pss. However, only a determination of the mole fractions of E and Z-isomer was allowed because the isomers were obtainable as reference samples for HPLC measurement. From the fractions of E and Z-isomers at pss and initial concentration of fulgide, fraction of C-form was calculated.

c) Not measured.

この結果からヘテロ環の電子供与性が増すと深色シフトすることが明らかとなった。また、ヘテロ原子の効果とともに環上に導入された置換基（ピロール環型フルギド 10 におけるシアノ基）も吸収波長に影響（電子受容性基による浅色シフト）を及ぼしていることがわかった⁸⁾。これらの事実はフルギド着色体の吸収

がヘテロ原子からコハク酸のカルボニル基への分子内電荷移動遷移によるものであることを示している。

一方、極大吸収波長におけるモル吸光係数はピラゾール環型フルギド12においてもっとも低かった ($4800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。また図3-11に示したように光定常状態における吸収強度も低くHPLCによる測定では着色体への転換率は52%に留まった。これらの理由として考えられるのは、着色体の紫外光に対する高い吸収（紫外光を吸収し、退色反応が同時におこる）に加えてピラゾール環構造に由来する立体的な障害である。すなわち、ピラゾール環上3位には他のフルギドとは異なりメチル基が存在しており、そのため閉環した構造では4位のメチル基との間での立体反発が考えられる。この反発のために閉環体は歪みを受け着色体共役系上の分子軌道の重なりを妨げ、その結果、遷移確率が減少し吸光係数の低下を引き起こしたものと考えられる。



Colored form of fulgide 12

(ヘテロ環上電子供与性基の効果) 9)

今までの結果からフルギドヘテロ環の電子供与性を増せば着色体の吸収が長波長側にシフトすることが予測される。そこで、オキサゾールやチオフェン環型フルギド**16**および**6**のヘテロ環上に電子供与性基を導入し、その吸収スペクトルに及ぼす効果を検討した。

図3-12にオキサゾール環2位に電子供与性の置換基であるp-ジメチルアミノフェニル基の導入されたフルギド**21**を含むトルエン溶液の紫外および可視光照射による吸収スペクトルの変化を示した。366 nm光を120秒間照射することによりスペクトル変化のなくなる光定常状態に達した。この時の着色体への転換率は87%であった。つづいて500 nm以上の可視光を照射すると240秒でもとの無色体の吸収スペクトルが得られ電子供与性基の導入されたフルギドにおいてもフォトクロミズムを示すことがわかった。

図3-13には、オキサゾール環型フルギド**16**および**21**、p-ジメチルアミノスチリル基の導入された**22**、そして4-(p-ジメチルアミノフェニル)ブタジエニル基を置換基として有するフルギド**23**の紫外光照射による光定常状態での吸収スペクトルを示した。**16** < **21** < **22** < **23**の順で吸収極大波長は深色シフトし、かつ置換基の導入により吸収強度の著しい増大も見られた。これらのフルギドの着色体への転換率は84-100%でありスペクトルに現れた高い吸収強度は明らかにフルギド着色体の分子構造に起因するものである。長波長吸収化とともに吸収強度が増大する現象は、フォトクロミック材料の応用、特に記録材料としての観点からは有利な事実である。また着色したフルギド**22**および**23**では400 nm付近に第2吸収帯と見られるピークが出現しており今までの結果からは366 nm紫外光による逆反応(消色反応)が予測され、見掛けの吸収強度は低下するはずであるが、**22**や**23**は発色速度と比べて消色反応速度(光反応量子収率)が小さく、そのため光定常状態において高い転換率を示した。

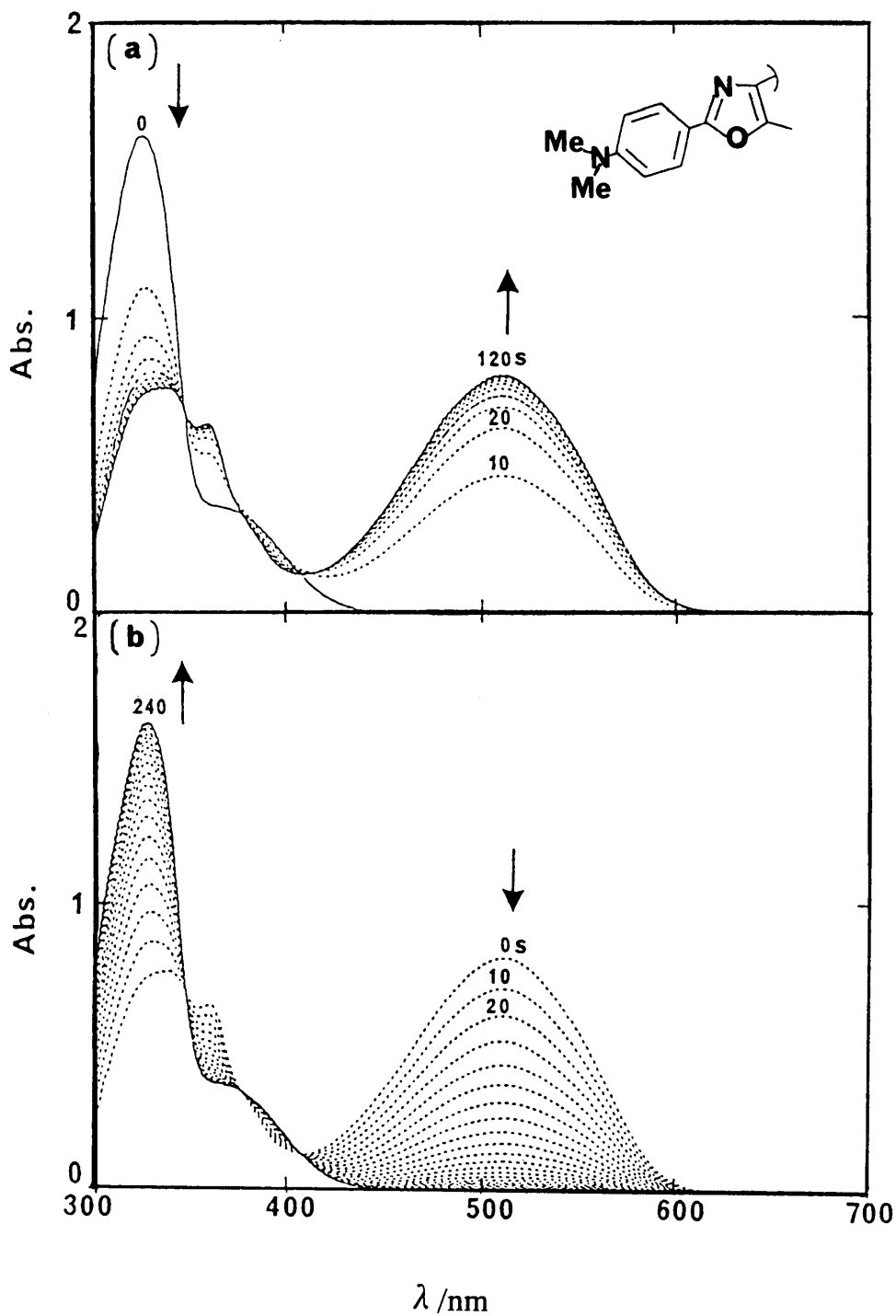


Fig. 3-12 Absorption spectral change of fulgide 21 in dilute toluene solution (5×10^{-5} M) with irradiation of UV in 10-120s for coloration (a) and visible light in 10-240s for bleaching (b). Absorption curves around 318 and 510nm refer to E-fulgide and the colored form, respectively.

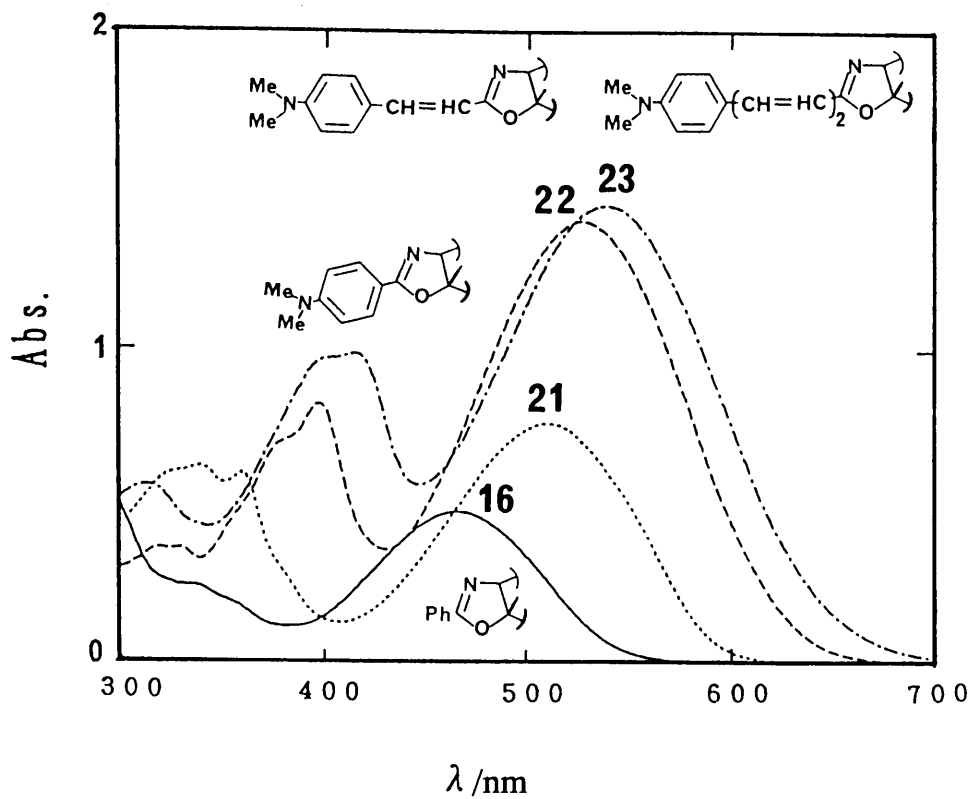


Fig. 3-13 Absorption spectra of colored form of fulgide 16, 21, 22 and 23 in toluene solution (5×10^{-5} M) at pss

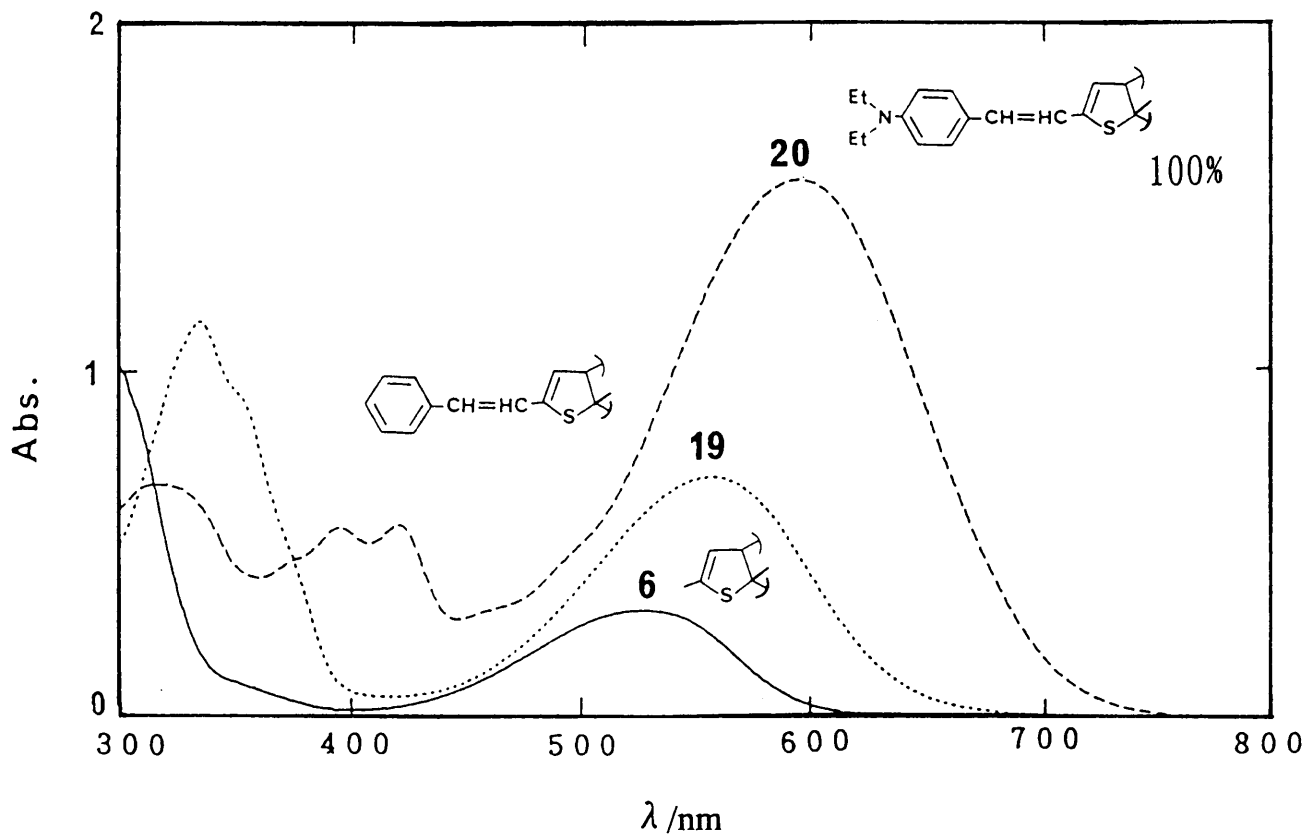
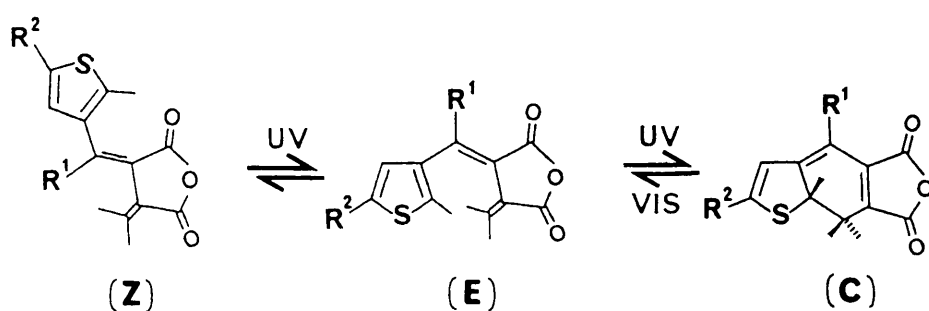


Fig. 3-14 Absorption spectra of colored form of fulgide 6, 19 and 20. in toluene solution (5×10^{-5} M) at pss

図3-14にはチオフェン環型フルギド6、19および20の同様な光定常状態における吸収スペクトルを示した。オキサゾール環型フルギドと同様にスチリル基（フルギド19）やp-ジエチルアミノスチリル基（フルギド20）の導入により着色体の吸収は526から595 nmに長波長シフトした。また、フルギド20が高い吸収強度を有する着色体に100%転換していることがHPLC測定より明らかとなった。Hellerらはチオフェン環型フルギドにおいて、フォトクロミズムを示すためにはR¹（図3-15）が水素以外の嵩高い置換基である必要性を述べている¹⁰）。



fulgide 6: R¹; CH₃, R²; CH₃

fulgide 20: R¹; H, R²; p-diethylaminostyryl

Fig. 3-15 Thienyl Fulgides

すなわち、図3-5に示したようにフルギドのフォトクロミズム現象（着色）はEからCへの反応によって生じるものであり、同時におこるEからZへの反応は抑制されなければならない。R¹（図3-15）が水素である場合、Z体における立体反発（イソプロピリデン基とR¹）は少なく、したがってE-Z光異性化が主反応となり、その結果フォトクロミズム性（EからCへの反応）が失われるとしている。図に示したフルギド20の構造はこの条件にあてはまる。しかし、フルギド20は高い着色反応性を示した。これは、p-ジエチルアミノスチリル基の強い電子供与性によって生じたものと考えられ、ヘテロ環上置換基が吸収スペクトル特性のみならず、光反応性をも大きく変化させていることが明示された。3-1において述べたように、従来、光反応性の制御は、専ら立体因子によって

行なわれており、電子的にも制御が可能であることが示されたのは初めてのことである。これらの興味深い現象については、光応答性の議論の際に再び触れることとする。表 3-2 には置換基が導入されたフルギド 19、20、21、22 そして 23 の吸収スペクトル特性をまとめて示した。

Table 3-2 Spectroscopic Properties of Fulgides in Toluene Solution

Fulgide	E ^{a)}	C ^{b)}
	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
19	334 (31800)	557 (15200)
20	344 (41400)	595 (30500)
21	318 (37800)	510 (18300)
22	379 (36100)	528 (26000)
23	403 (37800) ^{c)}	538 (27600)

- a) The initial Z-fulgide 19, 21 and 23 were isomerized to colored form and E-isomer by UV and visible light irradiation alternately and the isomer was isolated from the solution by column chromatography.
 b) Mole fractions of colored form(fulgide 19-22) at pss were determined by HPLC measurement as shown in the legend(b) of table 3-1.
 c) Values are of Z-isomer of fulgide. Preparation of E-fulgide by UV and visible light irradiation was failed because of a high coloration and low bleaching rate.

(ベンゼン環型フルギドの吸収スペクトル特性) 11)

3-1項において述べたようにベンゼン環型フルギドについてはHellerらが検討を行っている。しかしながら、彼らはメシチリデン構造が熱的安定性の向上に効果のあることを示した後、着色反応量子収率の改善を目指して環構造をヘテロ環に置き換えて(図3-1)、それ以後ベンゼンタイプの新しいフルギドについての報告はほとんど行なっていない¹²⁾。そこで本研究においては今までの結果を踏まえ着色体の吸収を近赤外域までシフトさせることを目的としてメシチリデン構造中2箇所に電子供与性基の導入を試みた。その構造を図3-16に示す。

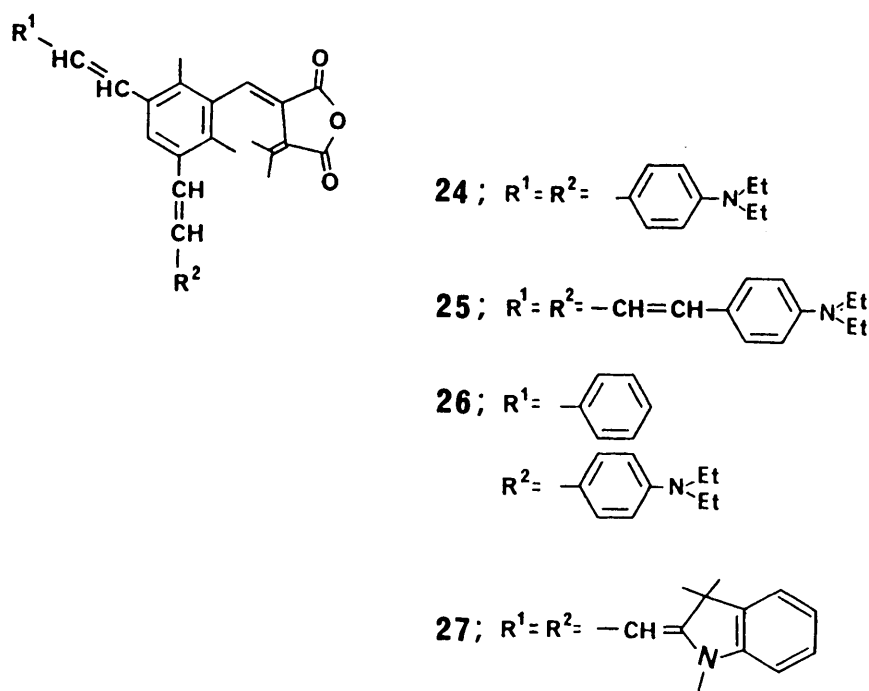


Fig. 3-16 Structures of Fulgide 24-27

フルギド24にはベンゼン環3および5位にp-ジエチルアミノスチリル基が導入され、25では4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1-ブタジエニル基が、27では3-(1,3,3-トリメチル-2,3-ジヒドロ-2-インドリリデン)-1-プロペニル基がそれぞれ対称的に導入されている。一方、フルギド26ではp-ジエチルアミノスチリルおよびスチリル基が、3および5位に導入されている。フルギド24と26のトルエン溶液の紫外可視光照射による吸収スペクトル変化を図3-17および18におのおの示した。

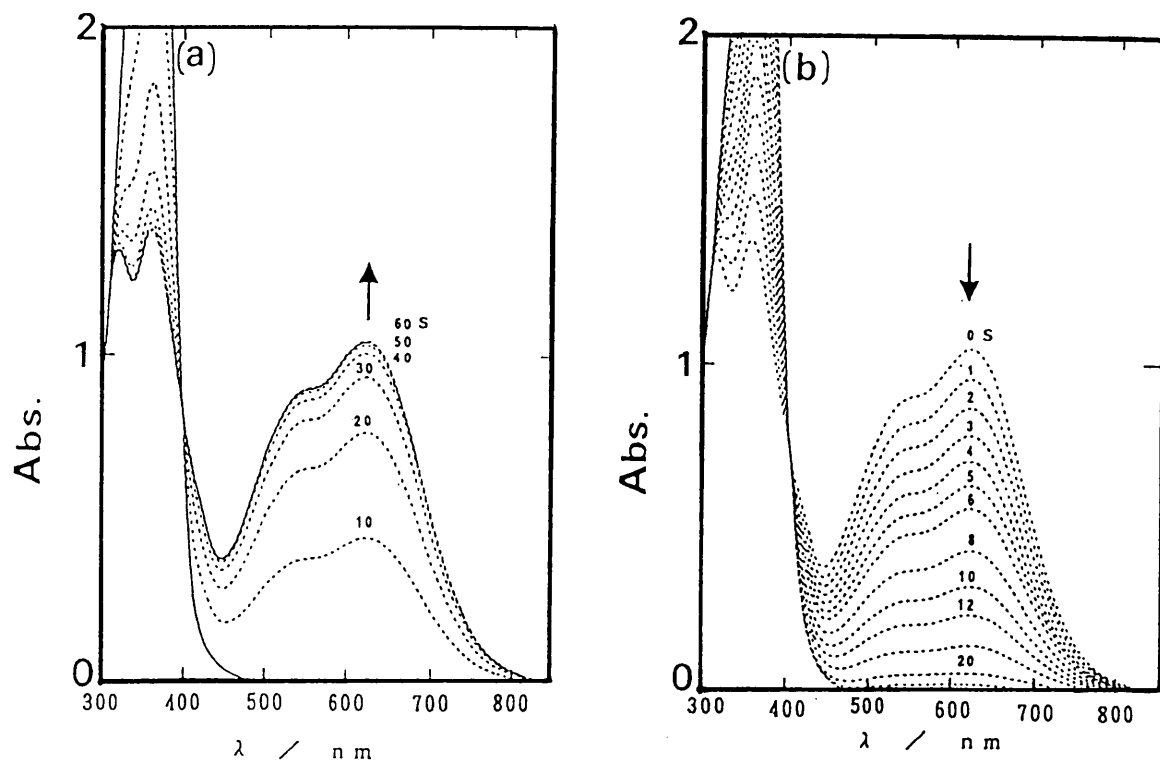


Fig. 3-17 Absorption spectral change for coloration(a) and bleaching(b) of dilute toluene solution of fulgide 24(5×10^{-5} M) with UV(10-120s) and visible light (1-30s) irradiation, respectively

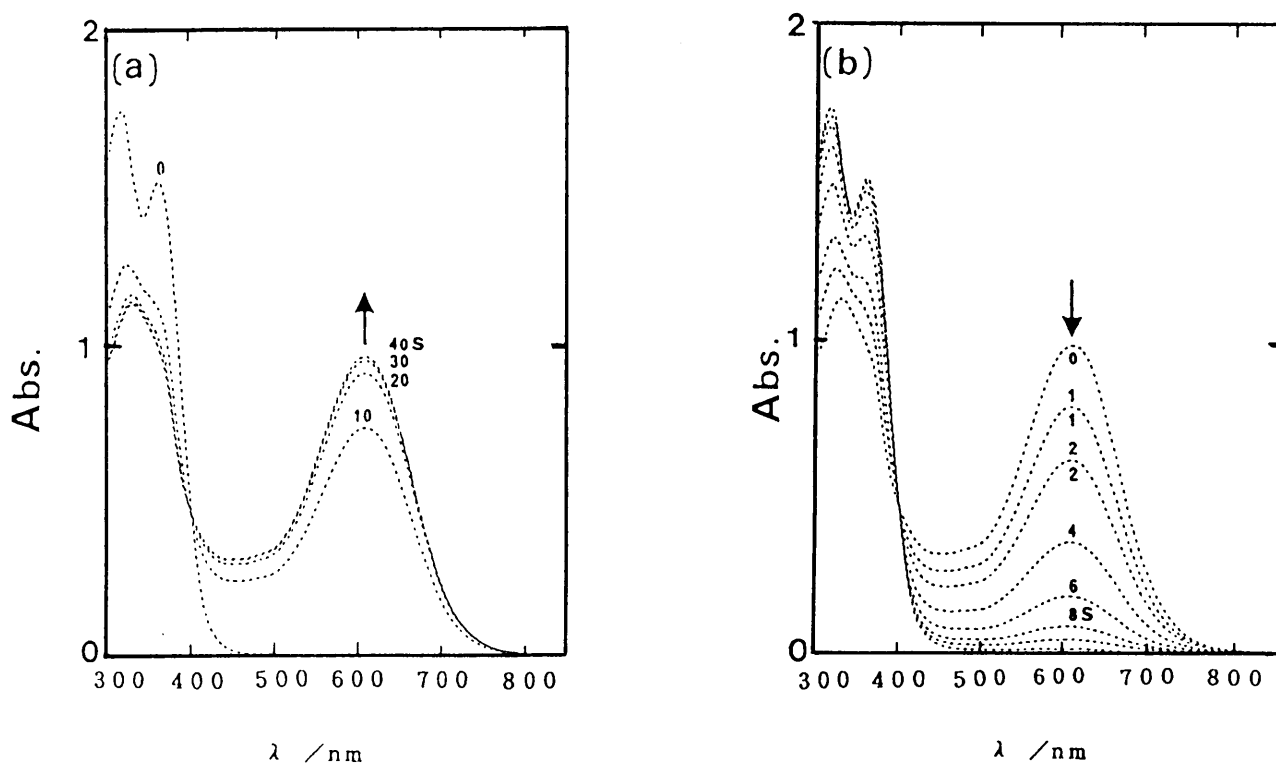


Fig. 3-18 Absorption spectral change for coloration(a) and bleaching(b) of dilute toluene solution of fulgide 26(5×10^{-5} M) with UV(10-40s) and visible light(1-10s), respectively

フルギド24は366nmの紫外光を120秒間照射することにより淡黄色の溶液が青緑色に変化した。着色体の極大波長は633nmに位置し高い吸光度を示した。さらにこの吸収の末端は850nmにまでおよんでおり半導体レーザー発振波長(780nm)に感受性を有していることが明らかとなった。フルギド24を重ベンゼンに溶解し($1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$)光定常状態となるまで紫外光を照射した後、NMR測定を行った。その結果91%のフルギドが着色体に転換していることがわかり着色体のモル吸光係数は $24300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と計算された。そして、これらの着色した溶液に500nm以上の波長の光を照射するとすみやかに退色し、もとの吸収スペクトルおよびNMRスペクトルを回復した。フルギド26のトルエン溶液においても図3-18に示したとおり、同様な挙動が観測された。フルギド26のベンゼン環には3および5位に異なる置換基が導入されており、したがって2または4位で閉環反応が生じた場合、2種類の閉環体構造

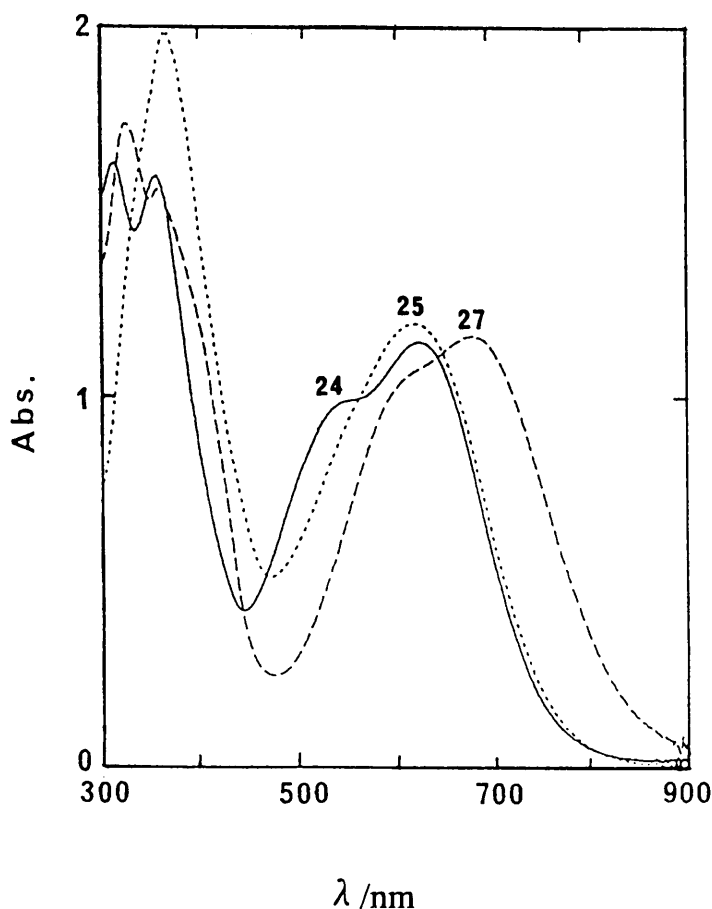


Fig. 3-19 Absorption spectra of colored form of Fulgide 24, 25, 27 in toluene ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) at pss

が可能である。しかしながら、図3-18の吸収スペクトルには発消色反応とも400 nm付近に明瞭な等吸収点を確認され単一の発色種の生成が示唆されたが、いずれの構造であるかは不明である。

図3-19には、フルギド24、25そして27の紫外光照射による光定常状態における吸収スペクトルを示した。また吸収波長は、表3-3にまとめて示した。このスペクトルからすべての着色体が近赤外域に吸収を有していることが明らかとなった。特にインドリン構造を置換基の一部として含むフルギド27は678 nmに極大吸収を有し、780 nmの半導体レーザー発振波長に十分な感受性を有している。フルギド誘導体の長い歴史の中で最も長波長吸収化した例である。

このように、ヘテロ環型フルギドにおいて効果のあった電子供与性置換基はベンゼン環型フルギドにおいても長波長化に効果のあることがわかり、そして目標であった着色体の近赤外域での吸収を実現するとともに、高いモル吸光係数を得ることに成功した。

Table 3-3 Absorption Properties of Fulgides in Toluene Solution

Fulgide	E ^{a)}	C
	λ_{\max}/nm	λ_{\max}/nm
24	366	633
25	382	618
26	361	610
27	368	678

a) The Z-isomers of fulgides in toluene (5×10^{-5} M) were converted to E-isomers via colored forms by irradiation with UV and visible light. NMR measurement of the photochromic reaction in C_6D_6 indicated that E-form (>90%) was generated.

3-2-3 PMMA薄膜中における吸収スペクトル特性⁸⁾

フルギドの光記録媒体としての応用を考える上で、ポリマー媒体中での吸収スペクトル特性を検討することは重要である。有機化合物の特徴である相溶性を利用してポリマー中に分散し、スピコート法（塗布法）でディスク上に塗布することにより簡便に低コストで光ディスクの作成を行うことができるからである。したがって、本項ではより実用に近い形でのフルギドの吸収スペクトル特性を検討するためにPMMA薄膜中での測定を行なったのでその結果を報告する。

図3-20にフラン環型フルギド1のPMMA薄膜中（15wt%）での吸収スペクトル変化を示した。図中の数字は紫外可視光交互照射回数を表している。ポリマーマトリックス中においても溶液中と同様なフォトクロミズムを示した。

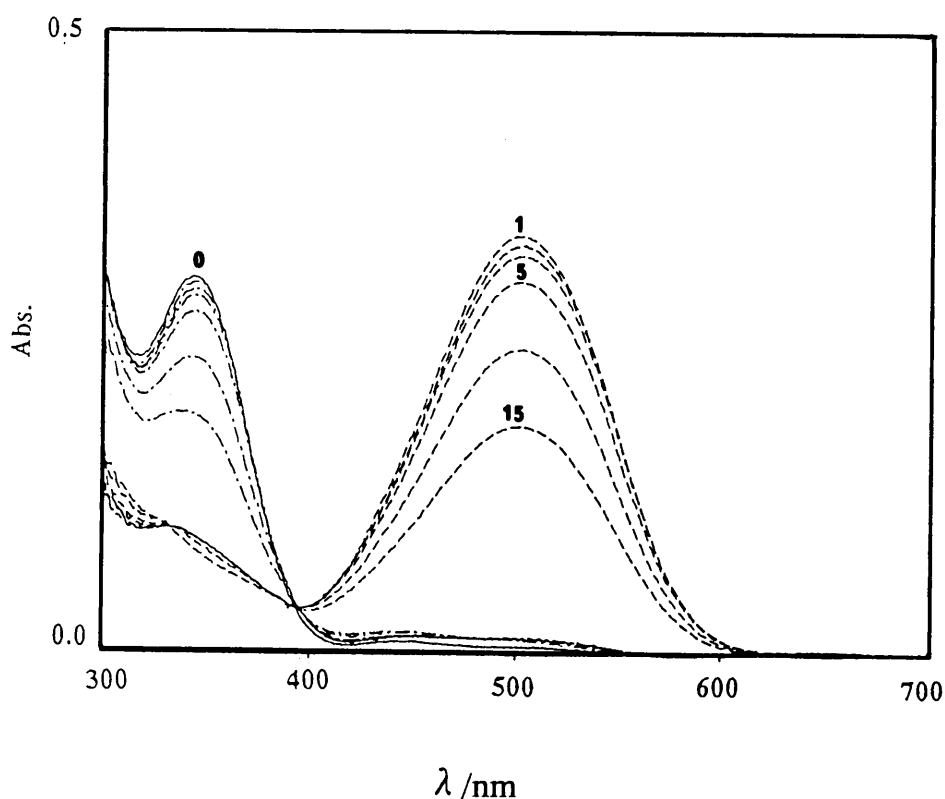


Fig. 3-20 Change in the absorption spectra of fulgide 1 on alternative irradiation with UV and visible light. 15wt% in PMMA film of 1.0 μm thickness. curve 0: 1E before irradiation, curve 1: after UV irradiation for 30s. Absorption curves around 500nm refer (from the top of) to the colored forms after 2, 3, 5, 10 and 15 cycles of repeated coloration-bleaching reaction, while curves around 340nm refer to the uncolored forms.

表3-4にはPMMA薄膜中でのフルギドの吸収スペクトル特性をまとめて示した。着色体の極大吸収波長 (λ_c) は $14 < 16 < 18 < 1 < 6 < 12 < 11 < 10 < 15 < 8$ および $9 < 7$ の順となりヘテロ環の種類による深色シフトの傾向は溶液中の場合と同じであった(トルエン溶液中における λ_c を表3-4にあわせて示した)。また希薄トルエン中と比較した場合の吸収波長はピラゾール11、12、13、オキサゾール16、チアゾール環型フルギド18を除いて長波長側にシフトする傾向が見られた。特にピロール環型フルギドが媒体の影響を大きく受け28 nmもの深色シフトが確認された(フルギド7)。一方、飽和吸光度 (A_0)、すなわち紫外光照射による光定常状態における極大吸収波長での吸光度はオキサゾール環型フルギド16が最も高く0.45であった。

Table 3-4 Absorption Properties of Fulgides in PMMA Film^{a)}

Fulgide	Uncolored form ^{b)}		Colored form ^{c)}	
	λ_E /nm	A_E	λ_C /nm	A_0
1	344	0.31	503 (495)	0.40
6 ^{d)}	335 (Z340)	0.31 (Z0.33)	526 (520)	0.20
7	370	0.26	662 (634)	0.10
8	379	0.32	635 (614)	0.20
9	380	0.14	636 (620)	0.10
10	345	0.50	579 (569)	0.16
11 ^{e)}	336	0.35	546 (567)	0.04
12 ^{e)}	336	0.38	539 (550)	0.04
13			545 (550)	0.06
14 ^{e)}	304	0.27	435 (433)	0.04
15 ^{e)}	392	0.35	589 (585)	0.07
16	338	0.52	462 (465)	0.45
18 ^{d)}	305 (Z310)	0.55 (Z0.70)	486 (488)	0.29

a) PMMA film of 1.0 μ m thickness containing 15wt% of fulgide.

b) Values in parentheses refer to Z-isomers.

c) A_0 refers to the absorbance values at photostationary state attained on UV irradiation.

Values in parentheses refer to λ_c in toluene.

d) Initial form was Z-isomer, which rapidly isomerized into E-isomer on UV irradiation.

e) Initially a mixture of E/Z isomers, which rapidly changed into E-isomer on UV light irradiation.

図3-21にはフルギド1、7そして15の着色体(C)の模式的な光励起図を示した。フラン環型フルギド1Cではトルエン中で494 nm、PMMA中で503 nmに極大吸収があることからPMMA中では励起状態がわずかに安定化していると考えられる。一方、ピロール環型フルギド7Cでは吸収波長の差が大きく、従って励起状態の安定化はさらに大きいと考えられる。ヘテロ環の電子供与性によって吸収波長の媒体依存性が異なる事実は3-2-2において述べた分子内電荷移動型の遷移がおこなっていることを裏づけている。すなわち励起状態において、ヘテロ環からカルボニル基へ電子が流れ込み、分極した構造をとる(1C*、7C*、15C*)。そのため媒体極性の増大(トルエンからPMMA)により励起エネルギーレベルが下がり吸収波長が深色シフトする。したがって、電子供与性あるいは電子受容性をフルギド分子にさらに付与するか、あるいは極性の異なる媒体を選択することによっても吸収波長の設定が可能であると思われる。

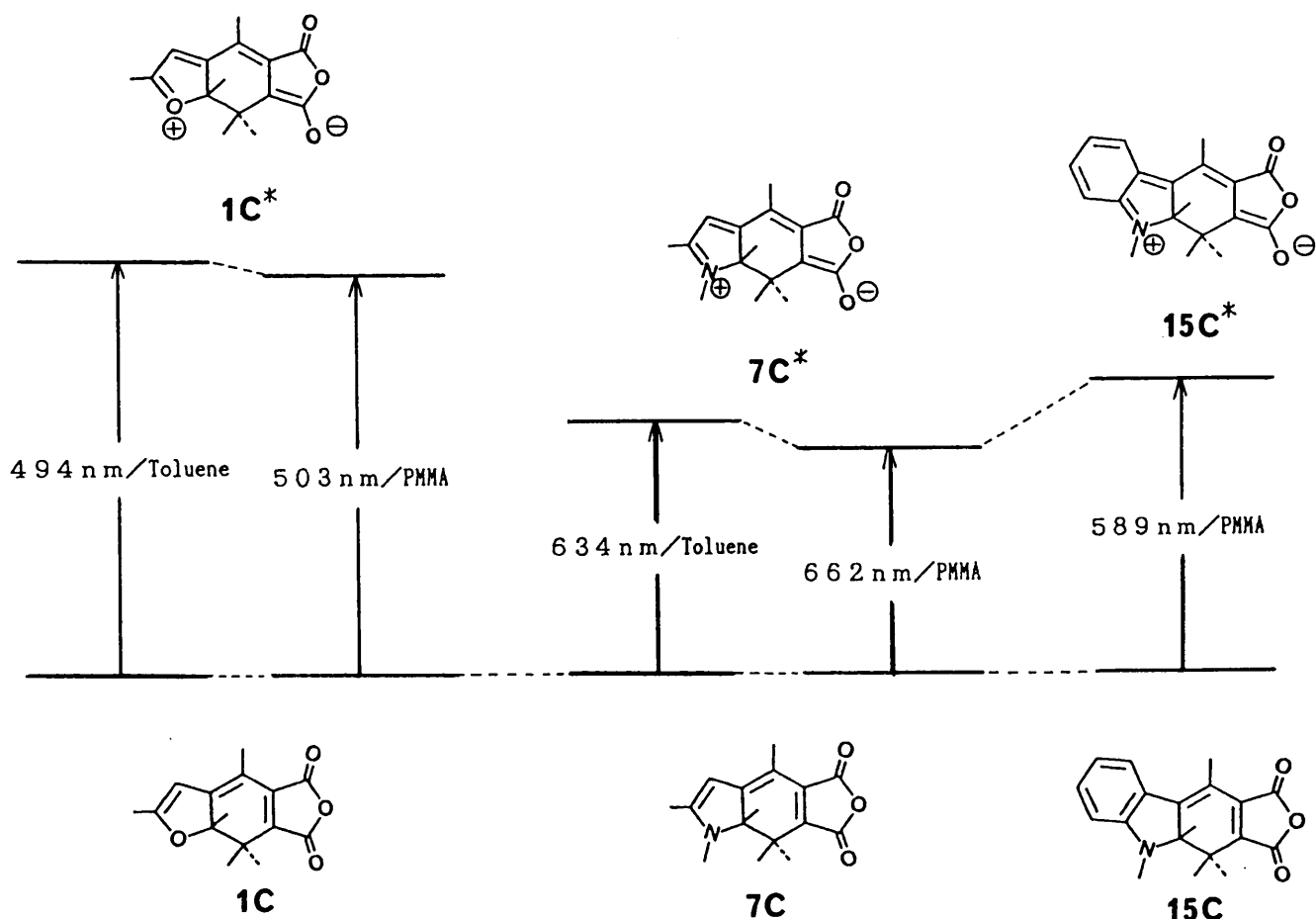
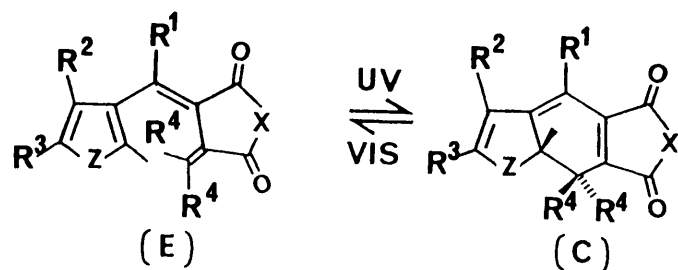


Fig. 3-21 Schematic diagram of excited state of fulgides

3-2-4 まとめ

合成された27種のフルギド誘導体のフォトクロミズム性および吸収スペクトル特性を検討し、これらの化合物のすべてがフォトクロミズムを示し、そしてこの着色体が近赤外域まで含む可視域のさまざまな波長において感受性を有していることが明らかとなった(図3-11など)。この事実はフルギド構造の選択により種々の光源(レーザー発振波長)に対応した記録媒体の作成が可能であることを示している。

また、これらの吸収はフルギド分子構造と深い関りを示し、ヘテロ環の電子供与性の増大とともに深色シフトする傾向が見出された。フルギド化学構造と吸収スペクトル特性との関連を図3-22にまとめた。ヘテロ環および置換基 R^3 の電子供与性は着色体吸収スペクトルの深色化および高吸収強度に寄与し、 R^1 と R^2 の間での立体的な反発は吸収強度の低下を引き起こす。 R^4 の嵩高さは深色化に多少の寄与はするものの、吸収強度の低下を招くことが明らかとなった。また、光記録材料としての観点からは3-1において述べたように深色化し、かつ高い吸収強度を有することが望まれており、本研究によって得られたフルギドのうち電子供与性置換基 R^3 を含むオキサゾール環型フルギドあるいはベンゼン環型フルギド(フルギド類としてはもっとも長波長域に高い吸収を有している)がこれと合目的な構造を有していると判断された。



- Steric hindrance between R¹ and R²;
low absorption intensity
- Electron donating ability of heterocyclic structure and substituent R³;
Bathochromic shift of λ_{max}
and high absorption intensity
- Bulkiness of R⁴;
Bathochromic shift of λ_{max}
and low absorption intensity

Fig. 3-22 Relationship between chemical structure and absorption spectra properties of fulgide

3-3 光応答性

3-3-1 光反応量子収率の測定

(着色反応量子収率)

合成されたフルギド誘導体の光反応性を比較するために光反応量子収率の測定を行なった。まず、着色反応は高圧水銀灯よりガラスフィルター（U-360、UV-35、UV-31）、干渉フィルター（KL-37、KUVB313、東芝硝子社製）を用いて366nmまたは311nm光を分光し、Quantum Yield Reactor(Model 2001)または図3-2に示したシステムに設置されたフルギド溶液サンプルに照射した。この時のフルギド濃度は入射した光のうち99.9%以上を吸収するよう十分高い濃度に調製されている（ 6×10^{-3} M）。ついで光反応初期の着色体極大吸収波長における吸光度の経時変化を測定し、あらかじめわかっているモル吸光係数からフルギド着色体濃度を算出した。一方、吸収された光量子数はトリオキサレート鉄(Ⅲ)カリウム溶液またはフラン環型フルギド1のトルエン溶液¹³⁾を化学光量計として用いて測定を行なった。

(消色反応量子収率)

栗田、横山の方法¹⁴⁾に従って消色反応量子収率の測定を行なった。まず、消色反応量子収率は以下の式で定義される。

$$\phi_{CE} = \frac{\text{反応した着色体分子数}}{\text{着色体が吸収した光子数}}$$

$$= \frac{-dC}{I_0 (1 - 10^{-A(t)}) dt} \dots (1)$$

$$A(t) = \epsilon C(t) l \dots (2)$$

ここで、 $C(t)$ は時間 t における着色体の濃度、 $A(t)$ は波長 λ における溶液の吸光度、 I_0 は入射した光の強度、 l は光路長である。また ϵ は光照射波長 λ におけるモル吸光係数である。(2) 式を (1) 式に代入し、 $1 - 10^{-A(t)}$ を x とおいて置換積分¹⁵⁾ すると

$$\log(10^{A(t)} - 1) = \log(10^{A(0)} - 1) - \epsilon \phi I_0 t \dots (3)$$

となる。従って照射時間 t に対して $\log(10^{A(t)} - 1)$ をプロットすると直線が得られ、その傾きから $\epsilon \phi I_0$ が求まり光量子収率が算出される。

キセノン灯から干渉フィルター (KL、東芝硝子社製) を用いて分光し、あらかじめ光定常状態となるまで発色させたフルギドのトルエン溶液 (1×10^{-4} または 5×10^{-5} M) に照射した。そして光照射に伴う吸収スペクトルの経時変化を測定し (3) 式により、プロットし傾きを得た。ついで、入射光量をオプチカルパワーメーター (AQ 2710、安藤電気社製) で測定し、これらの値から消色反応量子収率を得た。

3-3-2 ヘテロ環型フルギドの光反応量子収率¹⁶⁾

ヘテロ環型フルギドの光反応量子収率を表 3-5 にまとめた。まず、フラン環型フルギド (1-4) の比較では置換基 R^2 (表 3-5) の嵩高さとともに消色反応量子収率が向上した (量子収率; メチル (フルギド 1) < エチル (フルギド

Table 3-5 Quantum yields of photochromic reaction of fulgide in toluene solution^{a)}

Fulgide	ϕ_{EC}	ϕ_{CE}
1	0.19 (311)	0.048 (512) ^{b)}
2	0.08 (366)	0.19 (511)
3	0.12 (311)	0.34 (510) ^{c)}
4	0.11 (311)	0.39 (477)
5	0.12 (366)	0.15 (500)
6	0.16 (311)	0.14 (535) ^{d)}
10	0.10 (366)	0.49 (556)
12	0.03 (311)	0.28 (556)
16	0.18 (311)	0.054 (477)
17	0.42 (311)	e)
18	0.21 (366)	0.061(477)
19	e)	9.2×10^{-3} (556)
20	0.09 (366)	4.3×10^{-3} (591)
21	0.26 (366)	9.1×10^{-3} (511)
22	0.28 (366)	1.9×10^{-4} (535)
23	e)	4.9×10^{-5} (535)

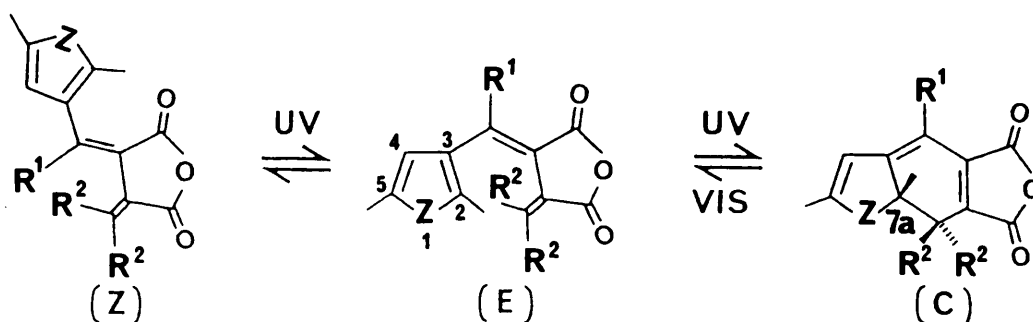
a) Values in parentheses refer to the irradiation wavelength/nm.

b) Heller¹⁷⁾ and Kurita¹⁸⁾ reported the quantum yields, independently; coloration/0.20(366 nm), 0.18(366nm), bleaching/0.06(500nm), 0.048(502nm), respectively.

c) 0.28(546nm) for bleaching of fulgide 3 was reported by Heller.

d) 0.20(366nm) and 0.14(546nm) for coloration and bleaching of fulgide 6 were reported by Heller¹⁰⁾.

e) Not measured.



Structure of heterocyclic fulgide

2) <アダマンチル (フルギド 3)>。Hellerは置換基 R²のフォトクロミック反応に及ぼす効果を検討している¹⁰⁾。すなわち置換基 R²をメチルから嵩高いアダマンチル、シクロプロピル基に置き換え消色反応量子収率の向上に大きな効果のあることを報告している。嵩高い置換基はフルギド着色体の 7 a -メチルとの間で反発を生じ、 σ 結合を弱める働きがあり、そのため結合開裂を促進し消色反応(開環反応)速度が高まったものと考えられている。本研究においてもこの傾向は再現され R²の嵩高さに応じて消色反応量子収率の値が大きくなることが示された。一方、着色反応量子収率は、R²がメチル基の場合と比較してエチルやアダマンチル基では低下した。フルギド着色体の 7 a -メチルとの反発は、閉環反応においてはその反応性を抑制する働きがあるものと思われる。

また、フラン環上 4 位にアセチル基が導入されたフルギド 4 は高い消色反応量子収率を示した (ϕ_{CE} : 0. 39)。着色したフルギド 4 C の分子モデルからは結合開裂位置から離れているアセチル基が立体的な効果を及ぼしているとは考えられず、2 C や 3 C の場合とは異なりアセチル基の電子受容性が量子収率の向上に寄与したものとする。一方、コハク酸無水物部分を N-ベンジルイミド構造に置き換えたフルギド 5 では着色および消色とも良好な量子収率の値が得られた。

次にチオフェン環型フルギド 6 および 20 について述べる。フルギド 6 は Heller によってすでに報告されておりフラン環型フルギド 1 と比較して高い消色反応量子収率を有することが知られている。一方、フルギド 20 はチオフェン環 5 位に電子供与性の置換基である p-ジエチルアミノスチリル基が導入されており、かつ置換基 R¹が H であることに特徴がある。3-2-2 において述べたように、チオフェン環型フルギドがフォトクロミズムを示すためには R¹はメチル基のような嵩高い置換基であることが必要とされてきた。しかしながら、表 3-5 に示したように着色反応量子収率は 0. 09 であり、閉環反応が生じていることが示された。p-ジエチルアミノスチリル基によってヘテロ環の電子供与性が増し、その結果着色反応性が高まったものと思われる。また、その一方で消色の反応性の低下が見られた。フルギド 6 で良好であった消色量子収率は 0. 14 から

4. 3×10^{-3} へ変化した。これらの事実は、従来立体的な効果が支配的と考えられていたフルギドのフォトクロミック反応において電子的な効果によっても光反応速度が変化することを明確に示している。

一方、ピロール環上にシアノ基が導入されたフルギド**10**では着色および消色の量子収率はおのおの0.10そして0.49であった。Hellerはピロール環型フルギド；(E)-2-[2,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピロリル)エチリデン]-3-イソプロピリデンコハク酸無水物の着色消色反応量子収率を測定し、おのおの0.20および0.04であることを報告している¹⁰⁾。このフルギドとフルギド**10**との構造上の違いは主にピロール環上5位の置換基の種類である(メチル基とシアノ基)。フルギド**10**はHellerのフルギドと比較して消色反応量子収率が10倍以上にも達しており、フルギド**4**と同様にヘテロ環上への電子受容性基の導入が大きな効果を示したものと思われる。

ピラゾール環型フルギド**12**はその他のフルギドと比較して低い着色反応量子収率(0.03)そして高い消色反応量子収率(0.28)を示した。3-2-2において述べたようにピラゾール環3位にはメチル基が存在しており、フルギド着色体においてR¹(メチル基、表3-5図)との間での立体反発が考えられる。従って着色体構造は立体的に歪みを受けることにより不安定化し、その結果着色反応は抑制され、逆に消色反応は促進されたものと思われる。また、ピラゾール環構造に含まれる電気陰性なC=N結合はフルギド**4**や**10**における電子受容性基と同様な効果があると考えられ、この2つの効果すなわち立体的および電子的効果の双方によって着色および消色反応量子収率に差が生じたものと考えられる。

オキサゾール**16**およびチアゾール環型フルギド**18**の光反応量子収率は着色反応ではおのおの0.18、0.21、消色反応では0.054、0.061であった。これらのフルギドはいずれもヘテロ環内に電気陰性な結合C=Nがあり、かつ環上にフェニル基を置換基として有している。フェニル基の存在は消色反応性に影響を及ぼす。Hellerはチオフェン環型フルギド**6**のヘテロ環上5位のメチル基をフェニル基に置き換え、消色反応量子収率を測定しフェニル基の導入によって ϕ_{CE} が0.20から0.024に低下したことを報告している¹⁰⁾。チアゾ

ール環型フルギド**18**の消色量子収率は0.061であり、Hellerのフルギドと比較して幾分高い。これらのフルギドの構造上の違いはヘテロ環に含まれる電気陰性なC=N結合の有無であり、この結合の電子的な効果（電子受容性）によって消色反応量子収率が増大したものと考えられる。

一方、フルギド**17**ではオキサゾール環型フルギド**16**の置換基R¹をメチルから長鎖アルキル基（C₁₇）に置き換えた構造を有している¹⁹）。メチル基と比較してC₁₇は嵩高く、立体的な効果を及ぼしやすい。着色反応量子収率の比較で0.18と0.42であり、長鎖アルキル基による向上が見られた。置換基R¹については栗田らが光反応性に及ぼす効果を検討している⁷⁾。フラン環型フルギド**1**のR¹をメチルからエチル、n-プロピル、イソプロピルと変化させてゆくと着色反応量子収率は変化し、おのこの0.19から0.38、0.45、0.62に向上することが示された。フルギドの着色反応では無色体（E異性体）から着色体への反応の他に、紫外光照射によってZ異性体への反応も同時におこる。Z異性体における嵩高いR¹はコハク酸無水物部分に結合したイソプロピリデン基との間で立体反発を生じ不安定化するため無色体EからZへの反応は抑制され、その分着色反応量子収率は向上することになる。本研究において確認された結果もこの理由に基づくものである。したがって、これらのことからヘテロ環の種類によらず置換基R¹は着色反応性の増大に効果のあることが明らかとなった。

一方、フルギド**21**、**22**そして**23**はオキサゾール環型フルギド**16**のヘテロ環上2位のフェニル基をp-ジメチルアミノフェニル、p-ジメチルアミノスチリルそして、4-(p-ジメチルアミノフェニル)ブタジエニル基におのこの置き換えた構造を有している。これらのフルギドの光反応量子収率は置換基の導入に伴なって消色反応量子収率が順次低下した。0.054（フルギド**16**）から 4.9×10^{-5} （フルギド**23**）に変化した⁹⁾。一方、着色反応量子収率は0.18（フルギド**16**）から0.28（フルギド**22**）へ逆に増大した。これらの事実はフルギド**20**において見られた現象と一致しており、ヘテロ環への電

子供与性基の導入が着色反応速度を増大させ、消色反応速度を逆に低下させる効果のあることを示している。

3-2-2において述べたようにフルギド着色体の吸収はヘテロ環からコハク酸部分への分子内電荷移動型であり、従ってその励起状態は分極した構造を有していると考えられる。ヘテロ環への電子子供与性基の導入によりこの分極はより一層大きなものとなり、溶媒和による励起状態の安定化も大きくなる。したがって、励起エネルギーレベルは低下する。

一方、フルギドの光消色反応においては、その量子収率が温度に依存することが明らかとされており、そのため光消色反応には活性化エネルギーが必要とされる。この値はフラン環型フルギド**1**では 340 cm^{-1} ²⁰⁾、チオフェン環型フルギド**6**では 50 cm^{-1} ²¹⁾と見積もられている。オキサゾール環型フルギド**16**、**21**および**22**をPMMAに溶解し、調製した薄膜中で測定された活性化エネルギーは、おのおの770、1700そして2300 cm^{-1} であった⁹⁾。電子子供与性基（フルギド**21**）あるいは共役鎖（フルギド**22**）の存在により光消色過程の活性化エネルギーは増大し、励起着色体のエネルギーレベルが低下していることが示された。励起着色体では分子内での電荷移動による分極が電子子供与性基によって高められており、溶媒和による安定化の度合いは大きい。一方、遷移状態ではその共平面性が妨げられることにより分極が小さく溶媒和の効果は少ないと考えられる。したがって励起着色体の溶媒和による効果が活性化エネルギーに反映されたものと考えられる。

この変化を図3-23に着消色反応の定性的なポテンシャルエネルギー曲線¹⁸⁾として示した。電子子供与性基の存在により励起着色体(C*)の分極が高まり、溶媒和による安定化が為される、その結果、anti-Hammond則²²⁾に従って遷移状態における構造はC*に近いものとなる。この摂動によって、励起された無色体(E*)から遷移状態(D*)を経て着色体へ至る割合が増え、着色反応の量子収率が増大する。一方、励起着色体からは無色体へ至る割合は低下し、もとの基底状態の着色体への失活が増大するものと考えられ、その結果消色反応量子収率が低下したものと思われる。

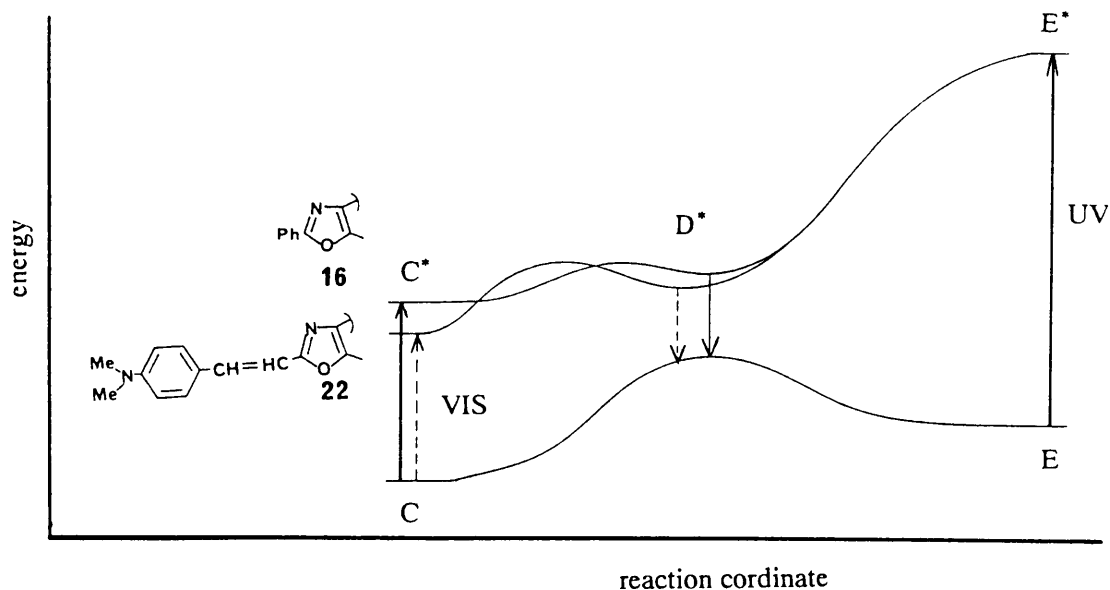


Fig. 3-23 Diagram of the potential energy curves of photochromic reaction of fulgide

3-3-3 ベンゼン環型フルギドの光応答性¹⁾

図3-24にはベンゼン環型フルギド(24-27)の着色反応性を示した。フルギド24-27(いずれもZ-異性体)をトルエンに溶解し(1×10^{-4} M)、366 nm紫外光および可視光を交互に照射し、その大部分(>90%以上)をE-異性体とした後、再び366 nm光を照射した。この時の366 nmにおけるフルギド溶液の透過率は0.1%以下であり入射された光はほぼ完全に吸収されている。吸光度変化はおのおののフルギドの着色体における極大吸収波長で測定を行ない、照射時間に対する吸光度の変化をプロットしたものである。

着色速度はフルギド24および25が最も速く、次いで26、27の順であった。フルギド24の光反応量子収率を測定すると0.65であり、今まで(1992年)検討されたフルギド類の中で最も高い値を示した。Ilgeは²³⁾ベンゼン環型のフルギドについて検討を行ない、ベンゼン環上3および5位にメトキシ基を導入することにより、着色反応光量子収率が $< 10^{-3}$ から0.076(366

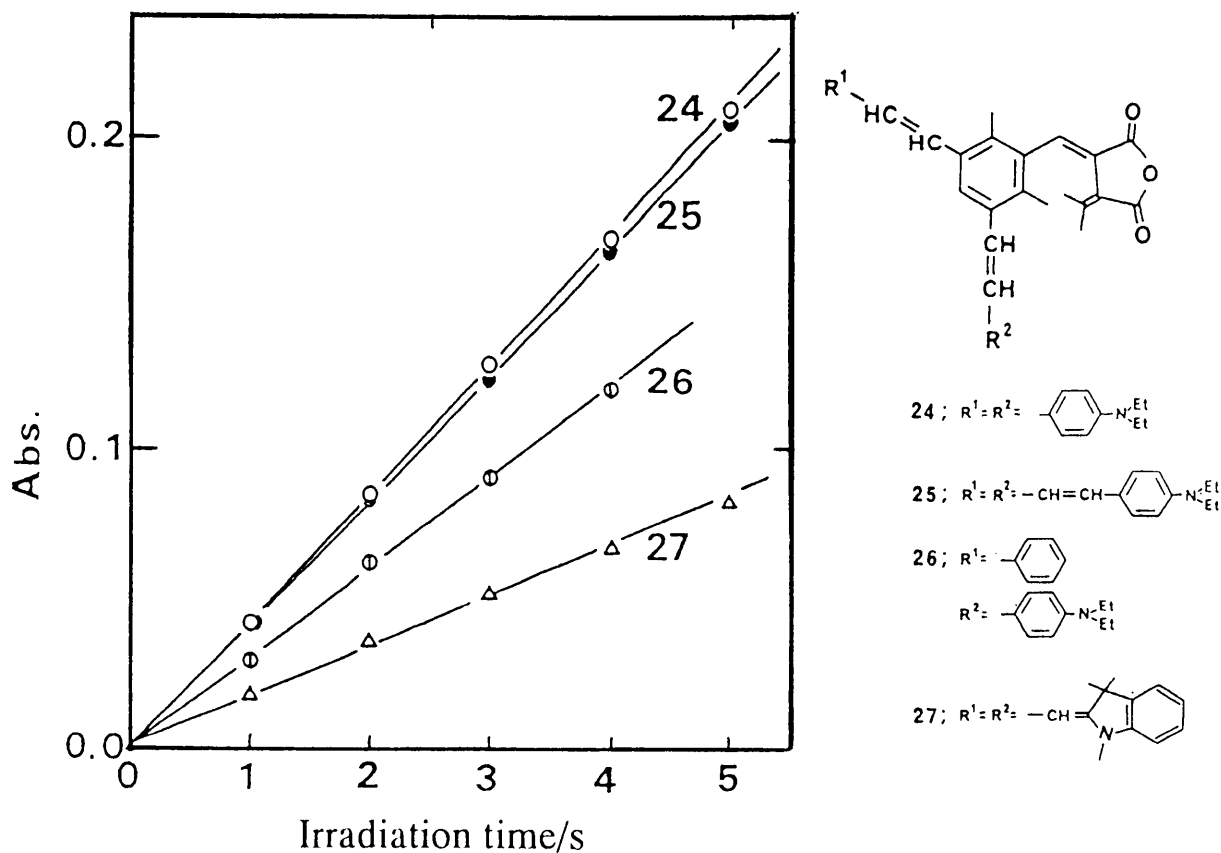


Fig. 3-24 Photo-coloration of fulgide 24-27 in toluene solution (1×10^{-4} M).

UV light beam was irradiated on the solution which absorbed 99.9% of 366nm light and the change in absorption was monitored at λ_{\max} of colored form of fulgide.

nm) までに増大することを示した。フルギド 24 や 25 の反応性はこれらのフルギドと比較して著しく高くベンゼン環上 3 や 5 位に導入された 2 つの p-ジエチルアミノスチリル基等の高い電子供与性によってヘテロ環型フルギドと同様に着色反応が促進されたものである。

表 3-6 にはフルギド 24 の様々な波長の光による消色反応量子収率を示した。吸収極大波長に近い 634 nm 光による消色反応量子収率は 0.052 であり、同様な電子供与性基が導入されたヘテロ環型フルギド (たとえばオキゾール環型フルギド 22; $\phi_{CE} = 1.9 \times 10^{-4}$ 、チオフェン環型フルギド 20; $\phi_{CE} = 4.3 \times 10^{-3}$) と比較して、 10^{-1} – 10^2 倍の大きな値でありベンゼン環型フルギドにおいてはヘテロ環とは異なり発消色反応とも良好な光応答性を示すことが実証された。ベンゼン環には 2 つの電子供与性基が導入され、その励起着色体においては共平面性がヘテロ環よりも高いと考えられる。したがって、置換基を含めた励起分子全体の安定化が溶媒和によって計られることになり、スチリル

基（置換基）部分のE – Z光異性化が抑制され、消色反応量子収率が比較的高い値となったものと推測される。しかしながら、着色体励起状態からの失活過程の詳細は不明であり、量子収率の解釈の上で光物理過程の解明が今後必要とされる。

Table 3-6 Quantum yields for bleaching of fulgide 24
in toluene solution

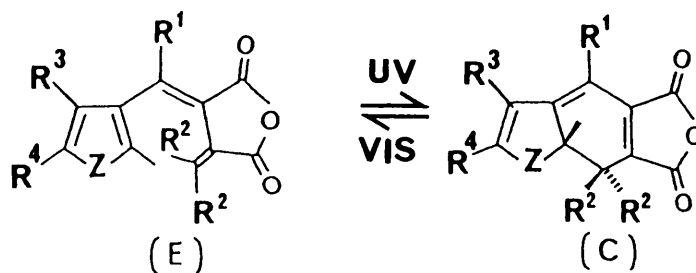
λ /nm ^{a)}	ϕ_{CE}
556	0.052
591	0.052
603	0.052
634	0.052
705	0.042
732	0.028

a) Wavelength of irradiation for bleaching.

3-3-4 まとめ

ヘテロ環型フルギドの光反応性を、フルギド化学構造とともに図3-25にまとめた。

Quantum yield for coloration	
Increase	Decrease
<ul style="list-style-type: none"> ○Electron donating ability of Heterocyclic structure(R⁴) ○Bulkiness of R¹ 	<ul style="list-style-type: none"> ○Electron accepting ability of heterocyclic structure(R⁴ or R³) ○Steric hindrance between R¹ and R³



Quantum yield for bleaching	
Increase	Decrease
<ul style="list-style-type: none"> ○Electron accepting ability of heterocyclic structure(R⁴ or R³) ○Steric hindrance between R¹ and R³ 	<ul style="list-style-type: none"> ○Electron donating ability of heterocyclic structure(R⁴)

Fig. 3-25 Relationship between quantum yield and chemical structure of fulgide

まず、ヘテロ環もしくはベンゼン環の電子供与性が増大すると着色反応量子収率は増大する。その一方で、消色反応量子収率は逆に減少することが新たに明らかとなった。また、置換基R¹は立体的な効果をフォトクロミック反応に及ぼしR²との間での立体障害により無色体(Z異性体)を不安定化させ、着色反応量子収率を向上させることがヘテロ環の種類によらず生じることがわかった。そしてR³に嵩高い置換基(たとえばメチル基)がある場合はR¹およびR³の間での立体反発により着色体を不安定化させ、着色反応の量子収率を低下、消色反応の量子収率を増大させることが新たに示された。コハク酸無水物部分のイミド構造への変

化は光反応性に大きな影響を及ぼさないものの、着色量子収率は減少し、消色反応量子収率は増大する傾向が窺えた。以上の結果から従来より明らかであった R¹ の立体的な効果に加えて、ヘテロ環の電子供与性が大きく光反応性に影響を及ぼすことが示された。

記録材料としてのフルギドに要求される高速応答性、すなわち高い着消色速度を実現するためにはヘテロ環型フルギドにおいては電子供与性基の導入により高着色反応性を、そして同時に消色反応性の向上のために R¹、R²そして R³ (図 3-25) を嵩高い基とすることが望ましい。またベンゼン環型フルギドにおいては現在得られている十分な着色速度に加えて R² やあるいはベンゼン環上メチル基をさらに嵩高い置換基とすることにより消色反応速度についてもさらに改善が可能であると思われる。

第 3 章 参考文献

- 1) H. G. Heller and S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 197.
- 2) A.P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 957.
- 3) H. G. Heller, D. Auld and K. Salisbury, *J. Chem. Soc.(C)*, **1967**, 682. (第 1 報)
H. G. Heller, S. Oliver and M. Shawe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 154. (第 1 7 報)
- 4) R. J. Hart and H. G. Heller, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 1321.
- 5) H. G. Heller and R. M. Megit, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 923.
- 6) H. G. Heller, *USP 4220708* (1980).
- 7) Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, Y. Kurita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1049.
- 8) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc.*

Jpn., **61**, 3569 (1988).

9) A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi and R. Matsushima, *Bull.*

Chem. Soc. Jpn., **65**, 1262 (1992).

10) H. G. Heller, " New Fatigue-resistant Organic Materials" in " *Fine Chemicals for the Electronic Industry*", ed. by P. Bamfield, Royal Soc. Chem., London (1986), p. 120.

11) A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull.*

Chem. Soc. Jpn., **65**, 2352 (1992).

12) P. J. Darcy, H. G. Heller, S. Patharakorn, R. D. Piggott and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 315; O. Corescente, H. G. Heller and S.

Patharakorn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1599.においてメトキシ置換ベンゼン環型フルギドのフォトクロミズム性の報告があるのみである。

13) H. G. Heller and J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 341.

14) 横山泰、栗田雄喜生、*有合化*、**49**、364 (1991)

15) $-dA(t)/(1-10^{-A(t)}) = \phi_{CE} I_0 \varepsilon dt \cdots (4)$

ここで $1-10^{-A(t)}$ を x とおく、

$$-A(t) = \log(1-x)、$$

$-dA(t) = 1/(1-x)dx$ を(4)式へ代入し、左辺を不定積分すると
 $-\int dx/x(1-x) = -\log(x-1)/x$ となる。

これに $1-10^{-A(t)} = x$ を再び代入し、 $t=0$ から $t=t$ まで変化させると

$$-\log(10^{A(t)}-1)/(10^{A(t)}-1) = \phi_{CE} I_0 \varepsilon t \text{ となる。}$$

$$\therefore -\log(10^{A(t)}-1) = \log(10^{A(t)}-1) - \phi_{CE} I_0 \varepsilon t$$

16) A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull.*

Chem. Soc. Jpn., **66**, 330 (1993).

17) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 202.

18) Y. Yokoyama, H. Hayata, H. Ito and Y. Kurita, *Bull. Chem.*

Soc. Jpn., **63**, 1607 (1990).

- 19) H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizukam, A. Kaneko, M. Furui and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3968 (1989).
- 20) 栗田雄喜生、私信
- 21) K. Ulrich, H. Port, *Chem. Physics Lett.*, **155**, 437 (1989).
- 22) 井本稔、仲矢忠雄、有機反応論（上）、P. 463、東京化学同人（1982）。
- 23) H. D. Ilge, R. Paetzold, *J. Prakt. Chem.*, **326**, 705 (1984).

第4章 保存安定性

4-1 はじめに

第1章 緒言および第3章 3-1において述べたようにフルギド誘導体の重要な特性の一つに着色状態の保存安定性がある。1970年から80年代にかけて Hellerはその保存安定性をフルギド分子構造に求め、光および熱反応を立体的な方法で制御することに成功している1)、2)。

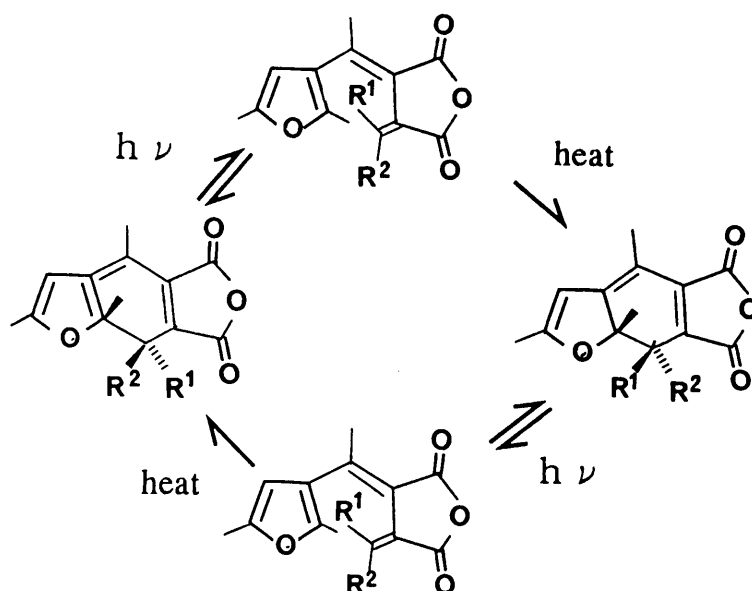


Fig. 4-1 Photochromic reaction of fulgide

すなわち図4-1に示したように、着色（閉環）および退色（開環）とも光では共旋的（conrotatory）に、熱では反旋的（disrotatory）に反応がおこる。この結合の形成開裂する部位にメチル基などの嵩高い置換基（R¹およびR²）を導入すると、フラン環上メチル基との間で立体的な反発（閉環体）を生じ反旋的な反応は抑制される。したがって光的には反応（開環反応）が進むが熱的にはおこりにくくなり、光さえ遮断しておけば記録された情報は安定に保存することができる。しかしながら、この優れた保存安定性は分子内の熱的な戻り反応を抑制するという意味においてのみ有効であって、実用的な見地、すなわち光記録媒体としての観点からは、これに加えてポリマーマトリックス中での

フルギドの化学的安定性も要求される。したがって、本章において取り扱う保存安定性とは熱的な戻り反応とともに記録媒体として使用される条件に近い形での安定性を含めたものである。

4-2 フルギド薄膜サンプルの作成および評価法

保存安定性試験には、ほとんどの場合PMMA薄膜サンプルを使用した。その構成を図4-2に示す。サンプル作成は3-2-1において示した方法に準じて行なった。保存安定性試験（80℃）の際にPMMA薄膜中に含まれるフルギドの昇華が確認されたため、これを防止するためにPMMA薄膜上にさらにUV硬化型のアクリル系保護膜（大日本インキ社製、SD-17、4-5 μ m厚）をスピコート法によりそのまま塗布した。次いで、作成したサンプルに紫外光を見掛け上吸収スペクトル変化のなくなる光定常状態となるまで照射し、着色フィルムをガラス基板上に得た。これを恒温槽（Teletec社製、EW-102）中に置き80℃に加熱してフルギド着色体の極大吸収波長における吸光度変化を経時的に追跡した。

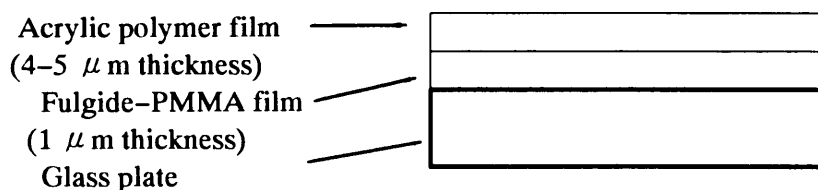


Fig.4-2 Structure of PMMA-fulgide film

4-3 保存安定性

(ヘテロ環型フルギドの保存安定性) 3)

図4-3にヘテロ環型フルギド着色体の保存安定性を示した。Aはおのこの時間における着色体極大吸収波長での吸光度であり、 A_0 は保存安定性試験前の光定常状態における同じ波長での吸光度である。まず、フラン環型フルギド1Cは80℃、1日で90%が消失した。そして、ピロール環型フルギド12C、インドール環型フルギド15C、チアゾール環型フルギド18Cとなるに従って保存安定性は向上し18Cでは10日後ももとの着色体のうち95%が安定に存在していることが示された。図より明らかなようにヘテロ環の種類によって保存安定性は大きく変化した。

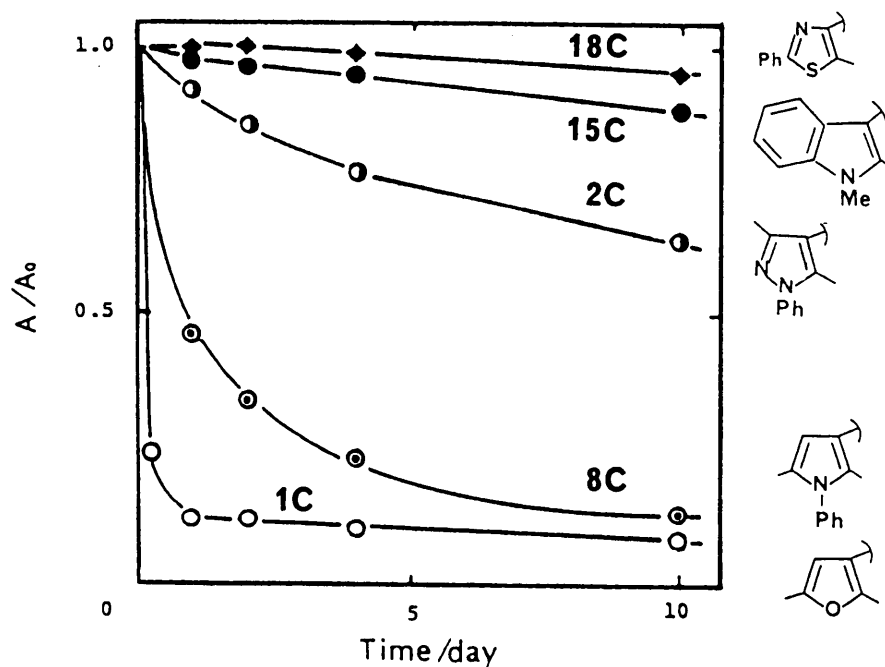


Fig. 4-3 Thermal degradations of the colored forms in PMMA film at 80°C. PMMA film containing fulgide(15-20wt%) had been previously irradiated with UV light leading to the photostationary state for coloration.

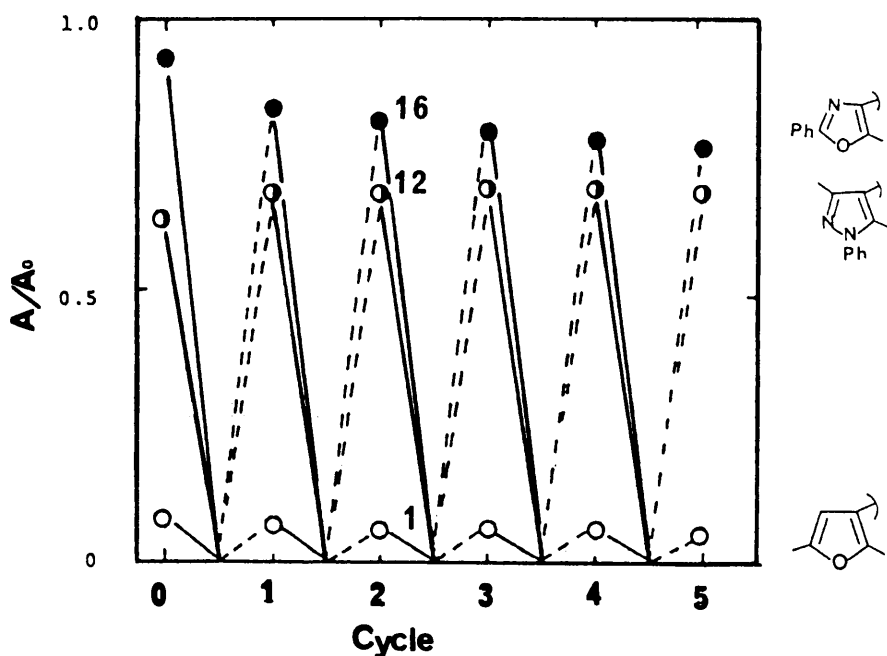


Fig. 4-4 Photochromic properties of the fulgides which had previously been heated at 80°C for 10 days in PMMA film. Irradiated with visible(-) and UV(---) light at room temperature; 1(○), 12(○), 16(●).

図4-4には、フラン環型フルギド1C、ピラゾール環型フルギド12Cそしてオキサゾール環型フルギド16Cの保存安定性試験後のフォトクロミズム性を示した。これら3種のフルギドはいずれもフォトクロミズムを示すもののその程度には大きな差が見られた。熱的にほとんど退色したフルギド1にさらに紫外光を照射しても、もとの吸光度 (A_0) に回復することはなく、保存安定性試験後に残った部分がフォトクロミズムを示すのみであり、退色が熱的な劣化反応によるものであることが示された。フルギド12および16でも同様な傾向が確認されたが1とは異なり、そのフォトクロミズム性は良好であった。

図4-5には、オキサゾール環型フルギド16および17の無色体および着色体の保存安定性を示した⁴⁾。着色体は図4-3に示したフルギド類と同様にして保存安定性試験を行なった。一方、無色体は紫外光を照射せずに試験を行ない、所定時間放置した後、紫外光照射し生じた着色体の吸光度を測定することにより

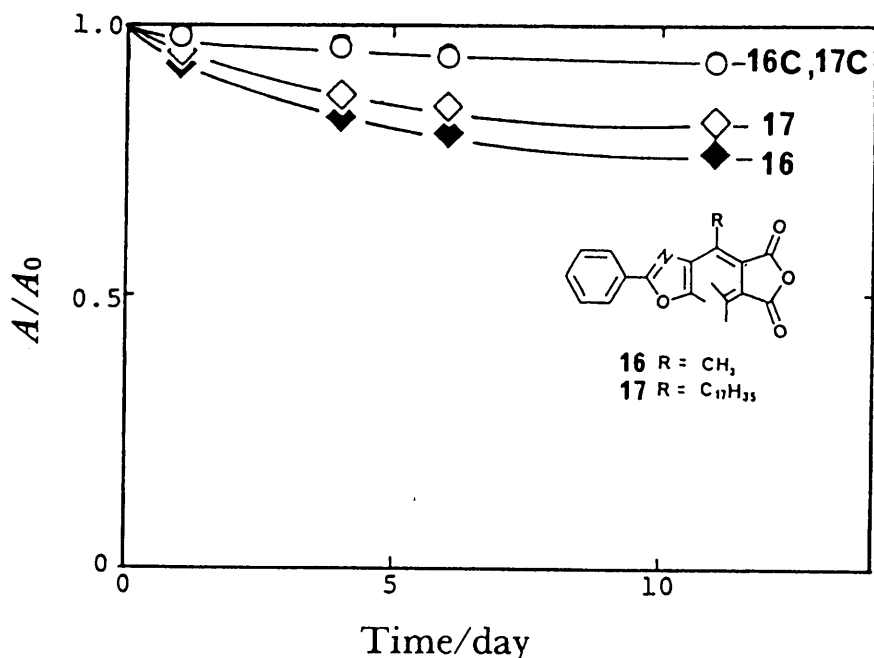


Fig. 4-5 Thermal degradations of fulgides in PMMA film at 80°C in the dark. PMMA films of 1 μ m thickness containing fulgides(20wt%) had been irradiated with UV light leading to the photostationary state for coloration after heating; 16, 17. The film had been previously irradiated with UV light for coloration before heating; 16C, 17C.

フルギド無色体の着色能 (photo-colorability) の経時変化を追跡した。したがって無色体の場合においても A および A_0 は、着色体吸収極大波長での吸光度を表している。オキサゾール環型フルギド **16C** および **17C** は図4-3に示したチアゾール環型フルギドと同様に良好な安定性を示し 80°C で 11 日間放置後もわずか 7% が消失したにすぎなかった。また、無色体は、着色体と比較して劣るものの、フルギド **16** で 76%、フルギド **17** で 82% が 11 日後もフォトクロミズム性を維持していることがわかった。

図4-6にはオキサゾール環型フルギドおよびチオフェン環型フルギドに電子供与性置換基が導入されたフルギド21C、22Cそして20Cの保存安定性を示した⁵⁾。置換基導入前のフルギド16Cと比較してわずかに劣るもののp-ジメチルアミノフェニル基を有する21Cは優れた安定性を有していることが示された。また、p-ジメチルアミノスチリル基を有するフルギド22Cおよびp-ジエチルアミノスチリル基を有するチオフェン環型フルギド20Cでは安定性の低下が見られた。

以上の結果およびその他のフルギドについての着色体保存安定性試験結果を表4-1にまとめた。表中に比較のためTD値 (Thermal Degradability; $TD = (A_0 - A) / A_0 d$, d ; day) を導入した。80℃、1日あたりの着色体吸光度変化量である。まず、ヘテロ環の種類での比較ではフラン環型フルギド1Cがもっとも安定性に乏しく、ついでピロール環型フルギド7C、9C、8C、10C、ピラゾール環型フルギド11C、13C、12C、チオフェン環型フルギド20C、6Cであり、インドール環型フルギド15C、オキサゾール環型フルギド16Cそしてチアゾール環型フルギド18Cは優れた安定性を示した。インドール、オキサゾール、チアゾール環型フルギドが優れていることから縮合した環構造もしくは環内に電気陰性な結合 (C=N) を有することにより、ヘテロ環が安定化しPMMAマトリックス中で生じると考えられる着色体と無色体間での2分子環化付加反応⁶⁾ (フルギド濃度が15-20%と高いため着色体のコハク酸無水物部分と無色体のヘテロ環部分とがDiels-Alder型の反応を生じる可能性がある) あるいは酸化反応等の副反応に対して抵抗性が増したためと思われる。

一方、置換基R²によっても保存安定性は変化した。フラン環型フルギド1Cは保存安定性試験後、その大部分が劣化消失してしまっていたが、これに置換基R²として嵩高いアダマンチリデン基を導入すると安定性は改善された (フルギド3C、TD値; 6.6%)。4-1において述べたようにフルギド着色体から無色体への熱的な戻り反応は置換基R²の立体的な効果により抑制されている。

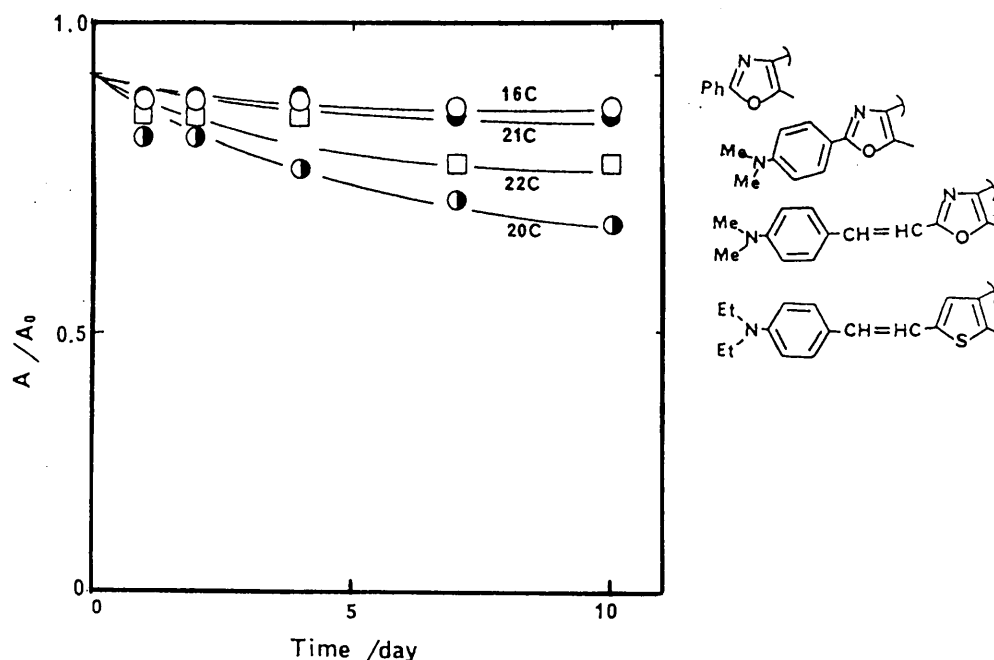


Fig. 4-6 Thermal degradations of the colored forms of fulgides 16C, 20C, 21C and 22C in PMMA film at 80°C.

Table 4-1 Thermal degradabilities of fulgides
in PMMA film^{a)}

Fulgide	Thermal degradability		
	Time/day	$(A_0 - A)/A_0$	TD/% ^{b)}
1C	1	0.90	90
3C	10	0.66	6.6
6C	10	0.35	3.5
7C	1	0.70	70
8C	1	0.55	55
9C	1	0.60	60
10C	5	0.50	10
11C	6	0.50	8.3
12C	10	0.35	3.5
13C	10	0.45	4.5
15C	10	0.13	1.3
16C	10	0.07	0.7
17C	10	0.08	0.8
18C	10	0.05	0.5
20C	10	0.39	3.9
21C	10	0.09	0.9
22C	10	0.14	1.4

a) PMMA film for the measurement of the thermal stability, was prepared on the glass plate by spin-coating of a cyclohexanone solution containing fulgide and PMMA and subsequent coating of acrylic polymer in 1 and 4-5 μ m thickness, respectively.

b) $TD = (A_0 - A)/dA_0$, as a measure for thermal degradability of colored forms,

where A_0 refers to the initial absorbance value of the colored form and

A is that measured after d days of heating at 80°C in the dark.

したがって、 R^2 がより嵩高くなることにより、その効果はより顕著になり、保存安定性が向上したと考えることもできる。しかしながら、PMMA薄膜中で消失した着色体は、今までの結果からは単に熱的にもとの無色体に戻ったわけではなく、明らかに劣化消失したものであり、熱的な戻り反応の抑制がそのまま保存安定性の改善に効果があったものと考えすることはできない。むしろ、その嵩高い置換基の存在によって反応活性な部分（たとえばコハク酸無水物）の分子間での接近が妨げられ、劣化反応が抑制されたものと推測する。

一方、電子供与性基たとえばチオフェン環に導入されたp-ジエチルアミノスチリル基（フルギド20）、オキサゾール環に導入されたp-ジメチルアミノフェニルやスチリル基はわずかな低下は認められるものの総じて保存安定性には大きな影響を及ぼさなかった。

（フルギド類の加溶媒分解性）7）

フルギド類の化学的安定性をさらに検討するために、フラン環型フルギド1、1Cおよびチアゾール環型フルギド18Cの希薄溶液中での吸収スペクトル変化を測定した。フルギドトルエン溶液（ 5×10^{-4} M）に366 nmの紫外光を、光定常状態となるまで照射し、次いで種々の溶媒で希釈しサンプル液（ 1×10^{-4} M）を調製した。フルギド無色体の場合はトルエンに溶解せず、そのまま所定の溶媒に溶かすことによりサンプル液を調製した。そして、室温で暗所に放置し吸収極大波長での吸光度の経時的な変化を測定した。トルエン、THF、シクロヘキサン、酢酸エチル、アセトニトリル、クロロホルムそしてメチルアルコール中で試験を行い、25日間放置した。いずれのフルギド（無色体および着色体）もメチルアルコール中で吸光度の著しい減少を示したが他の溶媒中では安定であった。プロトン性の溶媒中ではフルギドの酸無水物部分がアルコリスンによって開環したと考えられる。劣化生成物を確認するためにフルギド18Cをエタノール中暗所で分解し、反応生成物を分離しNMR測定を行ったところ3.6 ppmにエチル基のメチレンに帰属されるシグナルが見出され、コハク酸無水物

部分の開環反応がおこなっていることが示された³⁾。そこで、イミド構造を有するフラン環型フルギド**5C**のエタノール中での加溶媒分解性を検討した。結果を図4-7に示す。図より明らかなようにコハク酸無水物構造を有するフルギド**1C**は10日間で65%減少し、フォトクロミズム性を失ったのに対しフルギド**5C**は10日後も安定に存在することができ、その後も可視紫外光の照射によってフォトクロミズムを示した。環状イミド構造は、一般に酸無水物構造と比較してその加水分解速度が小さいことが知られており⁸⁾、フルギド**5C**の低い加溶媒分解性もこの構造によるものである。

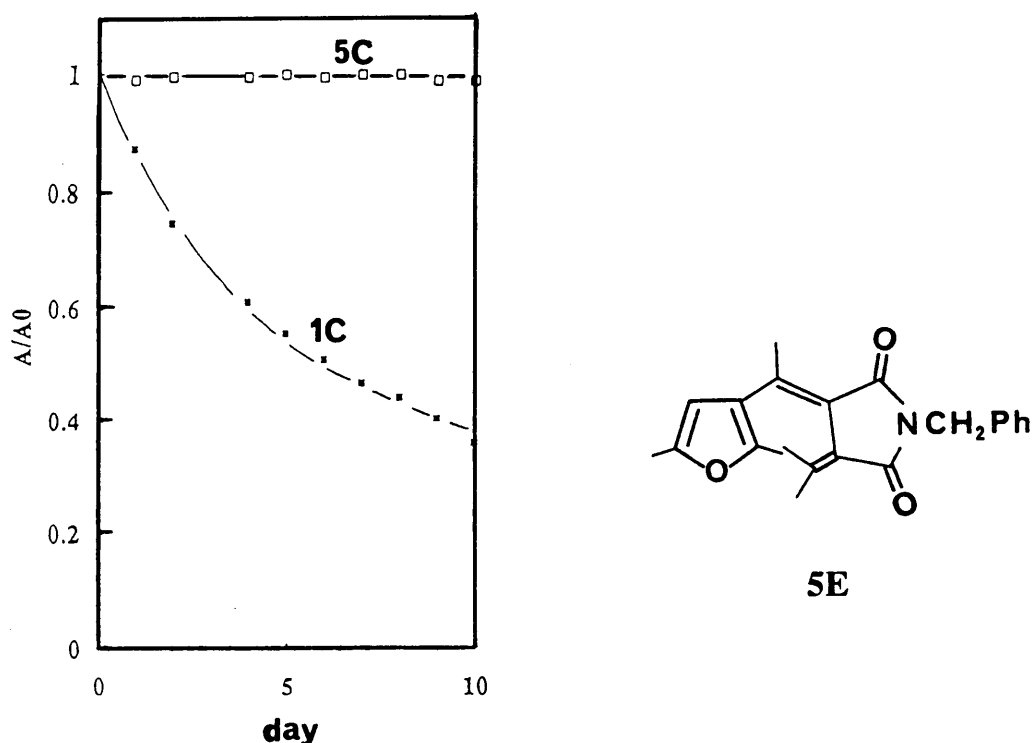


Fig. 4-7 Thermal degradation of fulgide **1C** and **5C** in ethyl alcohol-toluene solution (3×10^{-4} M). Colored toluene solution of the fulgide (1×10^{-3} M) at pss was diluted with ethyl alcohol and was preserved in the dark. A_0 and A refer to the initial absorbance value at λ_{\max} of the colored form and that after storage at room temperature.

(ベンゼン環型フルギドの保存安定性)⁹⁾

ベンゼン環型フルギド**24-27**についてもその保存安定性の検討を行なった。フルギドトルエン溶液 (5×10^{-5} M) を調製し、光定常状態となるまで紫外光を照射した。ついで、暗所に室温で放置しその吸収スペクトル変化を追跡した

結果、2ヵ月放置後も吸収スペクトルに変化はなく、良好な保存安定性を有していることが示された。

4-4 まとめ

実用的な立場から、すなわちスピコート法によって形成されたポリマー薄膜中でのフルギドの保存安定性を検討した。着色体の安定性はヘテロ環種類に依存し、従来より知られたフラン環型フルギド1Cがもっとも低く、わずか1日でそのほとんどが劣化消失した。一方、オキサゾールやチアゾール環型フルギドは良好な安定性を示し、10日間で5%程度しか劣化が認められなかった。これらの安定性の違いは、ヘテロ環の反応性に依存していると考えられ着色体から無色体への熱的な戻り反応ではなく、2分子環化付加等の副反応（劣化）に対するヘテロ環の抵抗性の違いが反映されたものと思われる。フルギド誘導体の大きな特長は優れた熱安定性であり、これがために従来より注目を集めてきた。しかしながら、実用条件下に近いポリマーマトリックス中では劣化が進行し情報の保存安定性は十分ではなかった。ヘテロ環構造をオキサゾール環とした本研究により初めて実用レベルに近い安定性（80℃、10日）を獲得することができた。

また、フルギド構造中コハク酸無水物部分は、プロトン性の溶媒中において加溶媒分解することが示され、この改善のためにはイミド構造が効果的であることが明らかとなった。

従来より、フォトクロミック化合物の保存安定性はその準安定状態（着色体）から安定状態（無色体）への熱的な戻り反応を抑制することに主眼が置かれ、研究が進められてきたが、実用レベルの検討に入った今、その化学的安定性をも改善の対象とすべきであることが示された。

第4章 参考文献

- 1) H. G. Heller and S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 197.
- 2) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 202.
- 3) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569 (1988).
- 4) H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizuka, A. Kaneko, M. Furui and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3968 (1989).
- 5) A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1262 (1992).
- 6) 日比野純一、安藤栄司、日化、**1986**、1129.
- 7) 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、日化、**1993**、209.
- 8) H. K. Hall, M. K. Brandt and R. M. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6420 (1985).
- 9) A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2352 (1992).

5-1 はじめに

第1章、緒言において述べたように書き換え型光記録媒体としてのフォトクロミック材料に要求される性能の1つに繰り返し耐久性がある。可視、紫外光によって記録および消去を行なうため、光化学的安定性が材料に要求される。しかしながら、このような耐久性を評価した例は少なく公開された文献もほとんどないのが現状である。フルギド類も例外ではなく、1987年入江によって報告されたのが最初である¹⁾。入江は数種の代表的なフォトクロミック化合物を選び、その耐久性を評価し、スピロインドリノナフトオキサジンが最も優れ、次いでスピロベンゾピラン、アゾベンゼン、フルギド誘導体が優れていることを見出だした。しかしながら、この評価で明らかとなったことはフルギド類（フラン環型フルギド1）はフォトクロミック材料の中で、必ずしも優れた繰り返し耐久性を示さず、さらに改善が必要であることが認識されたことである。また、実用上の観点からはポリマーマトリックス中での耐久性の検討が望まれている。したがって、本章では第2章で合成された様々なフルギドの耐久性を希薄トルエン溶液およびPMMA薄膜中で調べ、化学構造と耐久性との関連を明らかとすることとした。

5-2 繰り返し耐久性の評価

3-2-1において示した、ガラス基板上に作成したフルギドPMMA薄膜フィルムまたは希薄トルエン溶液をサンプルとして使用した。そして図5-1に示したように超高圧水銀灯より取り出した366nmの紫外光を光定常状態の吸光度（着色体の極大吸収）の90%となるまで照射し、ついでキセノン灯より取り出した可視光を吸光度が0.01以下となるまで照射した。このサイクルを一回として繰り返し交互照射を行ないその吸収スペクトル変化を記録した。

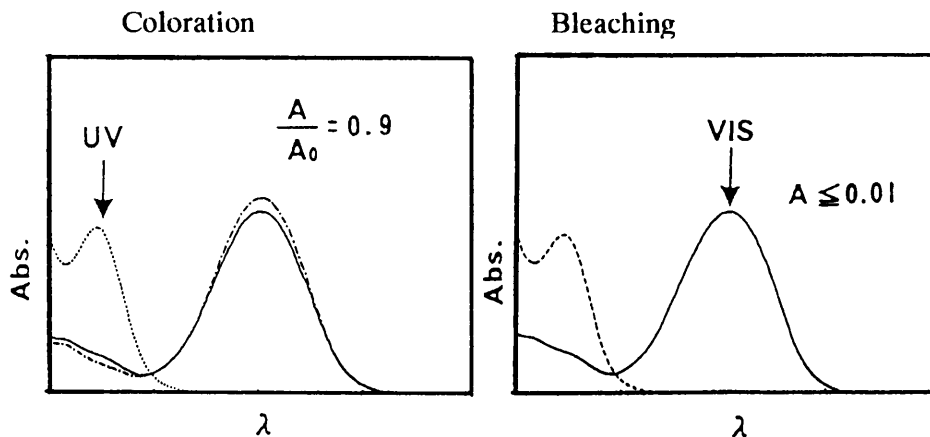


Fig. 5-1 Absorption spectra change of fulgide for the cycle repeating of coloration and bleaching with UV and visible light irradiation. A_0 and A are the absorption values after 1st and cycle repeating of coloration, respectively.

5-3 希薄溶液中における繰り返し耐久性

(ヘテロ環型フルギドの繰り返し耐久性) 2)

図5-2にフラン環型フルギド1 (トルエン溶液、 2×10^{-4} M) の紫外可視光交互照射に伴う吸収スペクトルの変化を示した。図中スペクトルカーブ上の数字は繰り返し照射回数を表している。15回のサイクルにより吸光度が約10%低下し、またそれに伴って無色体の吸光度も低下した。また図5-3には、ピロール環型フルギド10の同様な条件下での吸収スペクトルの変化を示した。10回の交互照射で着色体の吸収は半分以下となり、420 nm付近に光劣化物によるものと思われる吸収が確認された。フラン環型フルギドと比較して光耐久性は低下している。

図5-4にはオキサゾール環型フルギド16および17の光化学的安定性をフルギド1とともに示した³⁾。500回の交互照射の後も、着色体吸光度 (A) はほとんど低下せず、フラン環型フルギドと比較して著しい耐久性の改善が見ら

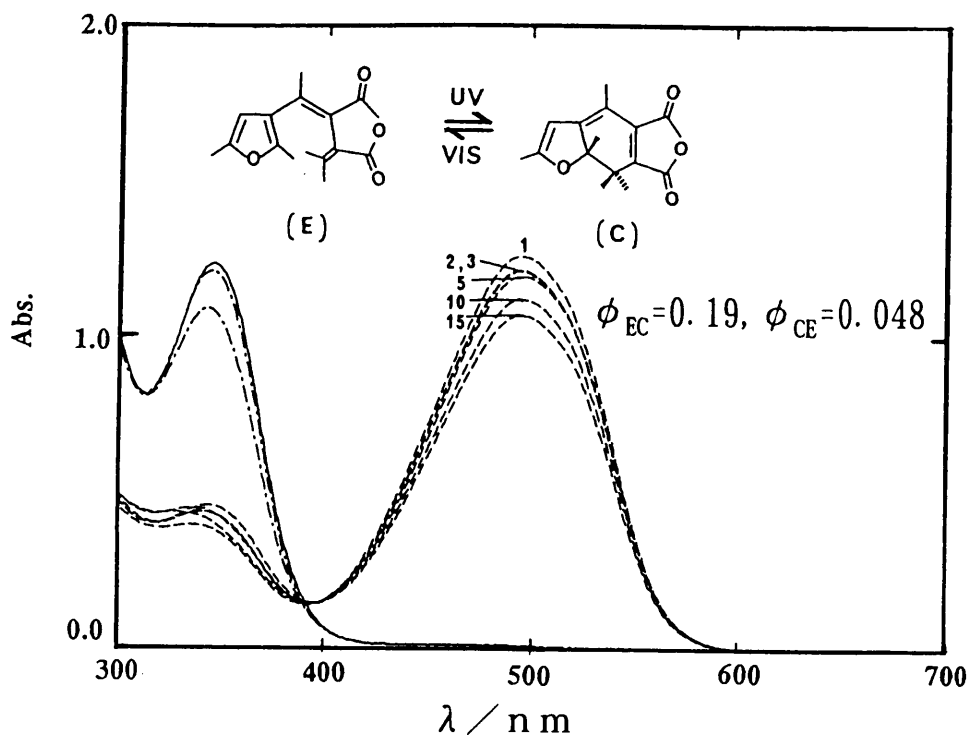


Fig. 5-2 Change in the absorption spectra of dilute toluene solution (2×10^{-4} M) of fulgide 1 on alternative irradiation with UV and visible light. Absorption curves around 500nm refer (from the top) to the colored forms after 2, 3, 5, 10 and 15 cycles of repeated coloration-bleaching reaction.

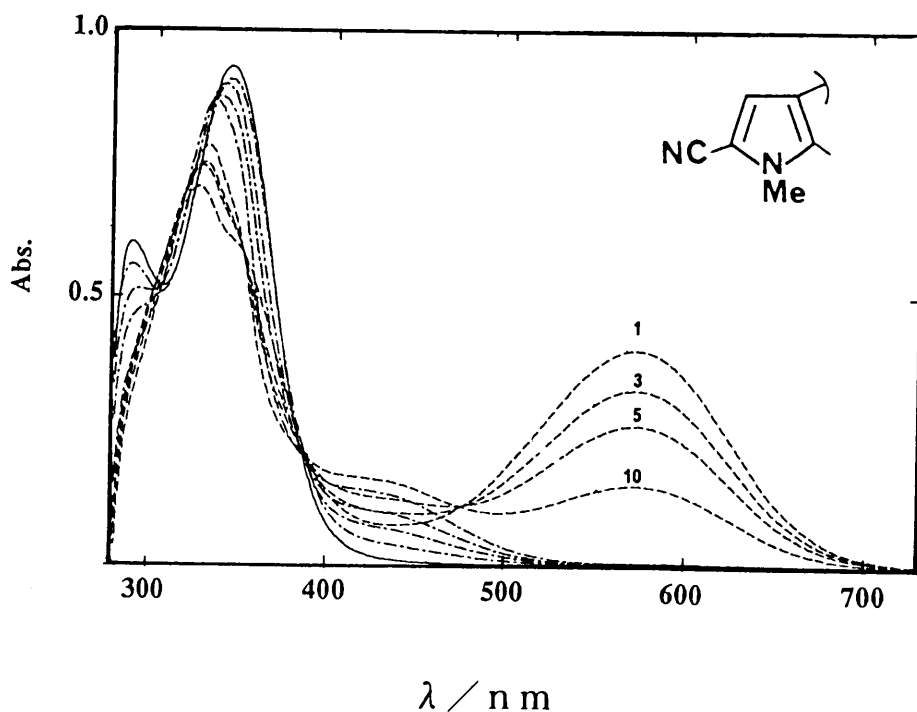


Fig. 5-3 Change in the absorption spectra of fulgide 10 in toluene solution (1×10^{-4} M) on alternative irradiation with UV and visible light. Absorption curves around 570nm refer to the colored forms after 3, 5 and 10 cycles of repeated coloration-bleaching.

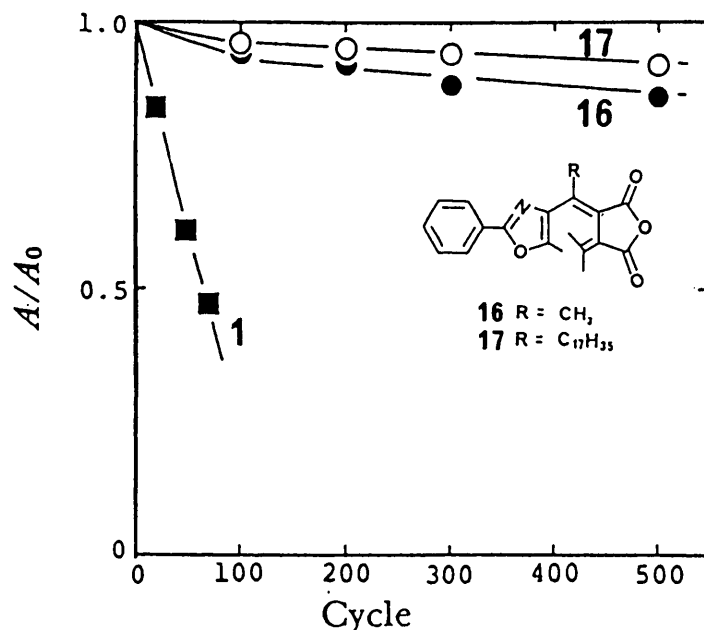


Fig. 5-4 Photochemical fatigues of fulgide **1**, **16** and **17** by repeated coloration and bleaching cycles in dilute toluene solutions (1×10^{-4} M). A_0 and A are the absorbance values of coloration at pss attained on the 1st and repeated cycles of coloration and bleaching.

Table 5-1 Photochemical fatigues of fulgides in dilute toluene solution^{a)}

Fulgide	Photochemical fatigue		
	Cycle	$(A_0 - A)/A_0$	PF/% ^{b)}
1	15	0.10	0.7
5	30	0.42	1.4
6	15	0.22	1.4
7	15	0.42	2.8
8	15	0.38	2.6
9	15	0.36	2.4
10	8	0.50	6.2
11	15	0.02	0.2
12	15	0.03	0.20
13	15	0.05	0.3
14	15	0.10	0.7
15	15	0.02	0.1
16	500	0.15	0.03
17	500	0.09	0.02
18	10	0.10	1.0
21	500	0.28	0.06
24^{c)}	500	0.45	0.09
25^{c)}	500	0.51	0.10
26^{c)}	300	0.66	0.22
27^{c)}	100	0.67	0.67

a) Experimental conditions are shown in the legends of Fig. 5-2.

b) PF = $(A_0 - A)/nA_0$, as a measure for photochemical fatigue, where A_0 and A are the absorbance values at pss attained on the 1st and nth cycles of coloration, respectively.

c) Toluene solution of the fulgide/ 5×10^{-5} M.

れた。また、17は16よりさらに良好な繰り返し性を示した。フルギド16および17はいずれもオキサゾール環を有したフルギドであるが、17には置換基として長鎖アルキル基 ($C_{17}H_{35}$) が導入されている。そのため、着色反応量子収率が16と比べて高く (16 : $\phi_{EC} = 0.19$ 、17 ; $\phi_{EC} = 0.45$)、その結果フルギドが紫外光に露光されている時間が少なくすみ、光劣化反応の可能性が減少し、繰り返し耐久性が向上したものである。

表5-1に、希薄トルエン溶液中でのフルギドの繰り返し耐久性をまとめた。比較のためにPF値 (Photochemical Fatigue) を定義した ($PF = (A_0 - A) / A_0 / n$ 、 A_0 は1回めの紫外光照射によって生じた着色体の極大波長における吸光度であり、 A は n 回めの紫外光照射での吸光度である)。したがって、PF値とは発消色繰り返し1回あたりの平均減少率となる。この値の比較によりオキサゾール環型フルギド17、16、21についてインドール環型フルギド15、ピラゾール環型フルギド11、12、13の減少率が低く、良好な繰り返し耐久性を有していることがわかった。またフラン環型フルギド1、チアゾール環型フルギド18、チオフェン環型フルギド6、ピロール環型フルギド7、8、9そして10となるに従い耐久性は低下した。図5-5にはチオフェン環型フルギド6のトルエン中でのくり返し耐久性を示した。窒素通気によって耐久性が向上し、溶媒中の溶存酸素によって光劣化が生じていることが示された⁴⁾。桜木ら⁵⁾ はニトロスピロベンゾピラン誘導体の光劣化反応を検討し、励起一重項から起こるフォトクロミック反応の他に励起三重項状態から光劣化が生じていることを示した。本研究におけるフルギドの光劣化は図5-5より主に一重項酸素の発生によるものと考えられ、スピロピラン誘導体と同様に、励起フルギドが一重項状態から項間交差を経て三重項となり、周辺に存在する酸素を増感して一重項酸素を生成し、これがフルギドのフランあるいはチオフェン環へ1, 4付加し光劣化を引き起こしたものと推測される。

している。従って、繰り返し光照射による劣化にはヘテロ環の関与が大きく、保存安定性と同様に電気陰性な結合を導入することにより環の反応性を抑制し耐久性の改善を計ることができたものとする。また、表5-1より電気陰性な結合の導入の他に縮合環（インドール環）をヘテロ環として用いることによっても光劣化反応性を抑さえ耐久性を向上することができることが示された。

また、酸無水物部分がN-ベンジルイミド構造であるフラン環型フルギド5では、フルギド1と比較して耐久性の低下が確認された⁶⁾。コハク酸イミドは光化学的にオレフィンとカルボニル基（コハク酸イミド）との間で[2+2]付加反応をおこすことが報告されており⁷⁾、酸無水物構造と比較して光化学的反応性が高い。したがってこのコハク酸イミドのカルボニル基と溶存酸素、あるいはZ-フルギドにおけるフラン環中の二重結合との間で付加反応が生じる可能性があり、その結果繰り返し耐久性が低下したものと思われる。

（ベンゼン環型フルギドの繰り返し耐久性）⁸⁾

表5-1にはベンゼン環型フルギド24-27の繰り返し耐久性をあわせて示した。フルギド24が最も耐久性に優れ、そのPF値は0.09であった。しかしながら、フルギド25、26そして27となるに従いPF値は増大し光劣化が進んでいることも示された。この傾向は図3-23の着色反応速度の順と一致しており、反応速度が遅いフルギド27では最もPF値は大きくなっている。従って紫外光露光時間に応じて劣化が進んでいることは明らかである。これらの実験はすべて溶存酸素が含まれる条件で行っており紫外光照射によって生じると考えられる一重項酸素が主にフルギド着色体へ付加し、劣化を引き起こしたものと推測する（図）。

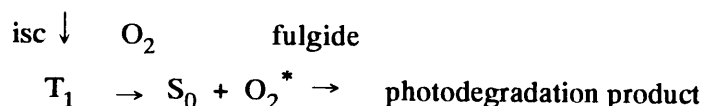
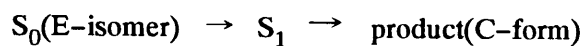
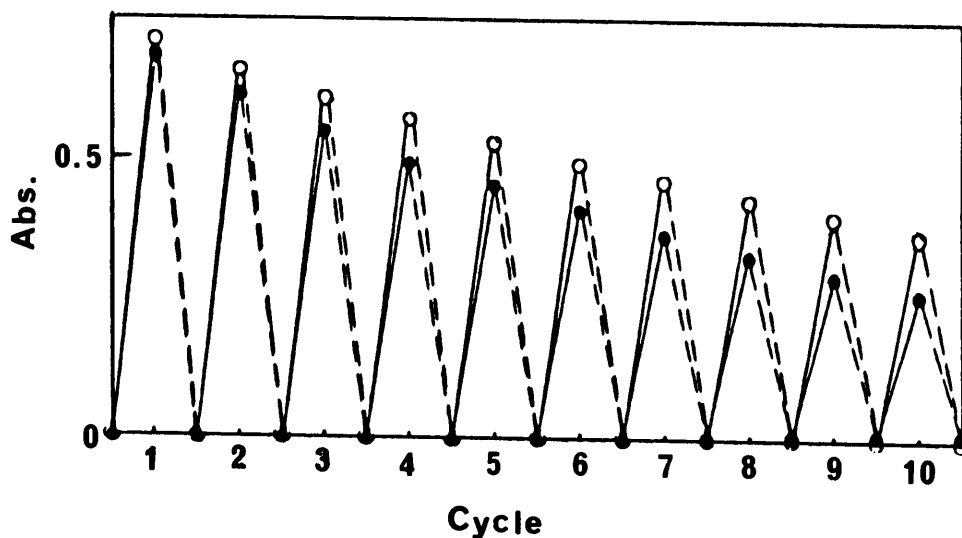
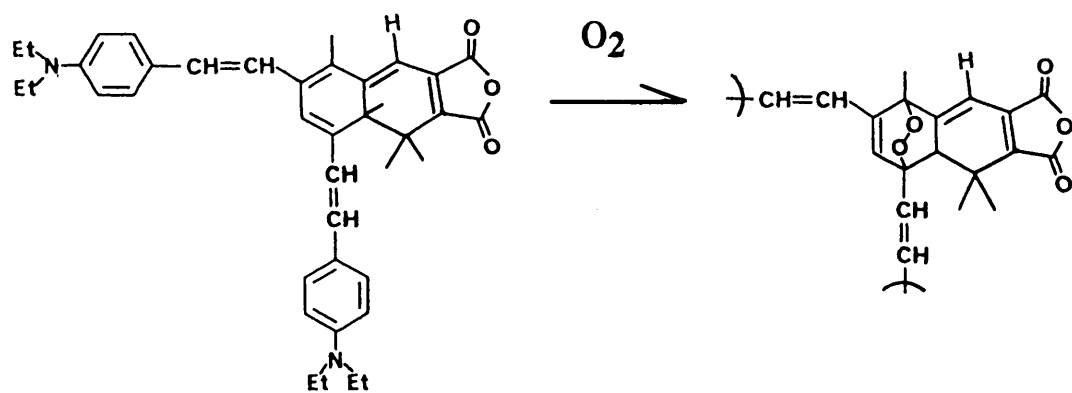


Fig. 5-5 Photochromic properties of thienyl fulgide **6** in toluene(1.0×10^{-4} M)⁴⁾ and a mechanism of photo-degradation.

●; under air, ○; under N₂, (-); coloration, (---); bleaching.

一方、オキサゾール環型フルギド**16**の着色および消色反応量子収率は、おのおの0.18および0.054であり、フラン環型フルギド**1**(0.19、0.048)とほとんど差がない。したがって紫外可視露光量はほぼ等しいと考えられ、この大きな耐久性の違いは化学構造によって生じたものである。入江らは、スピロインドリノナフトオキサジン誘導体の光化学的安定性を調べ、スピロベンゾピラン誘導体と比較して優れた安定性を有していることを示した¹⁾。これらの誘導体の化学構造上の違いはピラン環のC=C結合がC=Nであることであり、フルギド**16**のオキサゾール環に含まれる結合にC=Nがあることと類似



Photocyclized form of benzene type fulgide and the degradation by O_2

5-4 PMMA薄膜中における繰り返し耐久性²⁾

(ヘテロ環型フルギドの繰り返し耐久性)

図5-6には、チオフェン環型フルギド**6**のPMMA薄膜中（フルギド濃度；30 wt%）での紫外および可視光交互照射による吸収スペクトルの変化を示した。15回の交互照射で着色体の吸収は約2/3まで低下した。図5-7にはオキサゾール環型フルギド**16**（フルギド濃度；20 wt%）の同様な交互照射による吸収スペクトルの変化を示した。チオフェン環型フルギドと比較して良好な繰り返し耐久性を示したものの、100回の繰り返しでフォトクロミズム性はほとんど失われた。

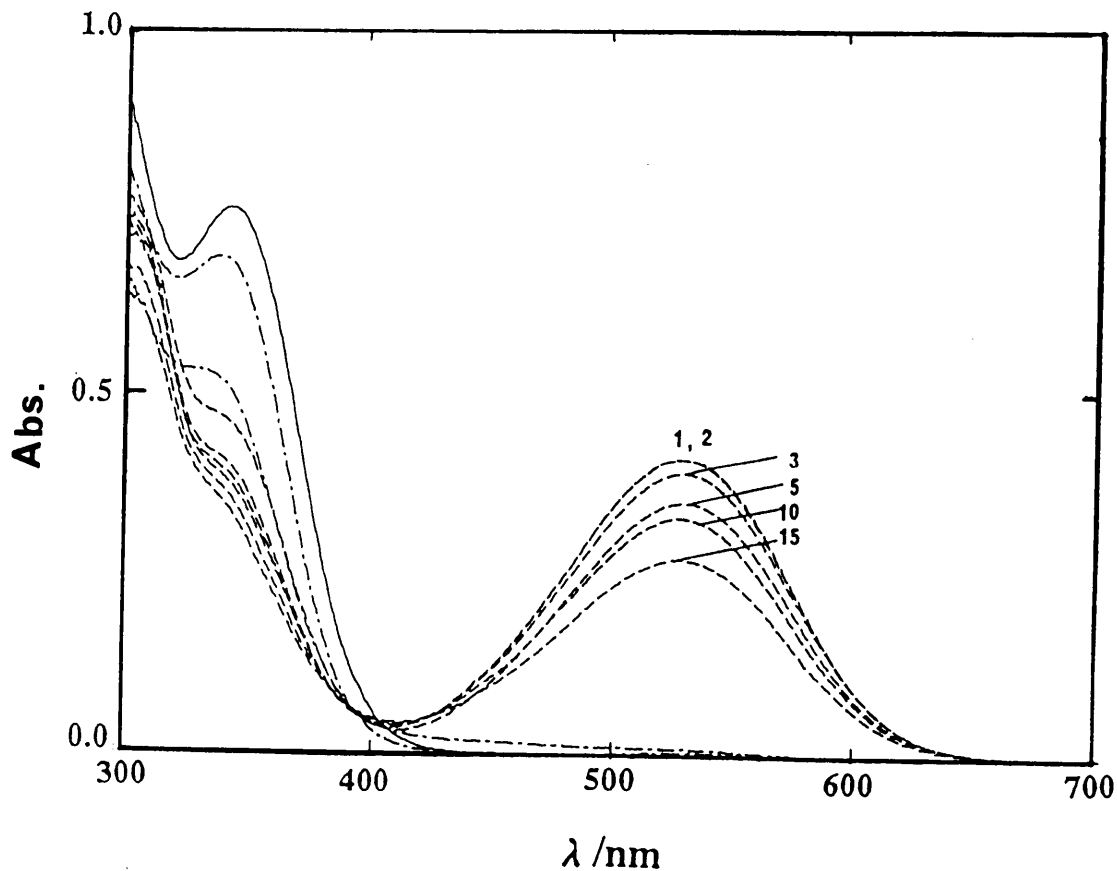


Fig. 5-6 Change in the absorption spectra of fulgide **6** in PMMA film (30 wt% of fulgide, $1.0\mu\text{m}$ thickness) on alternative irradiations with UV and visible light. Absorption curves in visible region refer to the colored forms after 1, 3, 5, 10 and 15 cycles of repeated photochromic reaction.

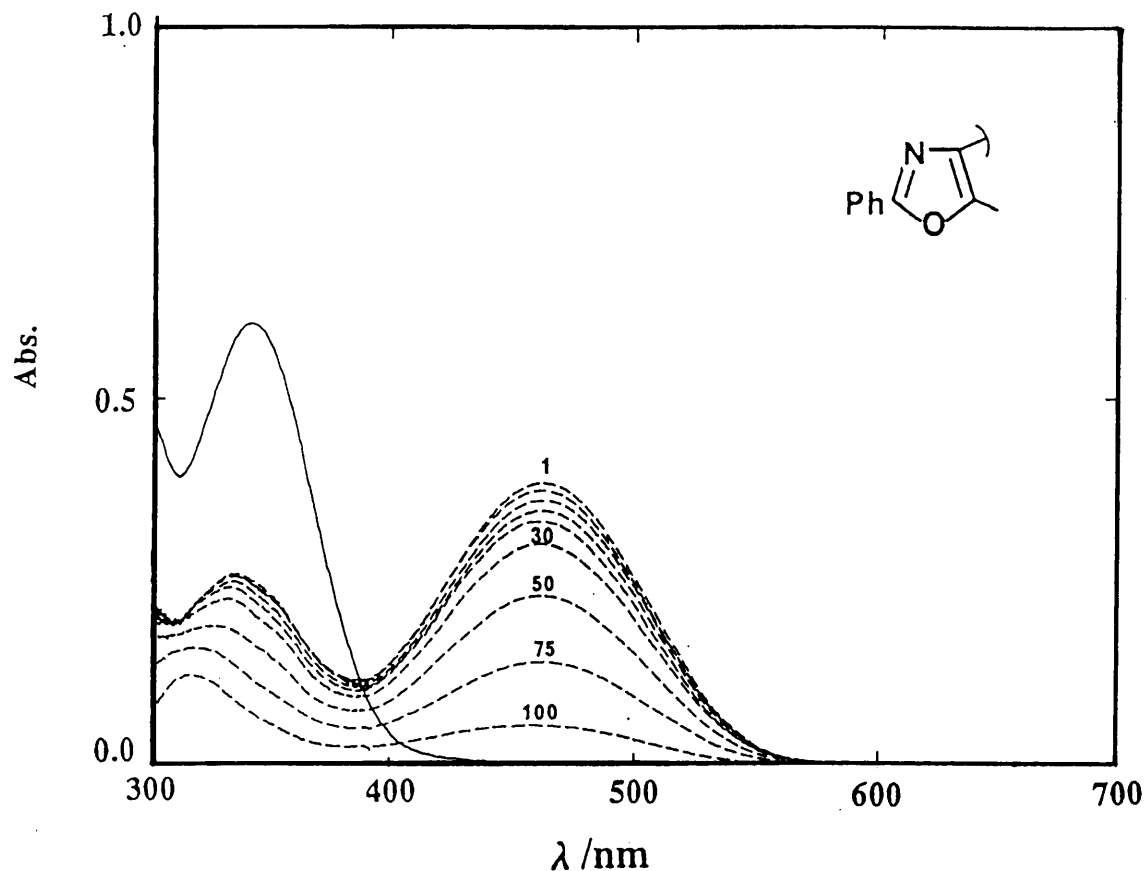


Fig. 5-7 Change in the absorption spectra of fulgide 16 in PMMA film (20wt% of fulgide, $1.0 \mu\text{m}$ thickness) on alternative irradiations with UV and visible light. Absorption curves around 460nm refer to the colored forms after 30, 50, 75 and 100 cycles of repeated reactions.

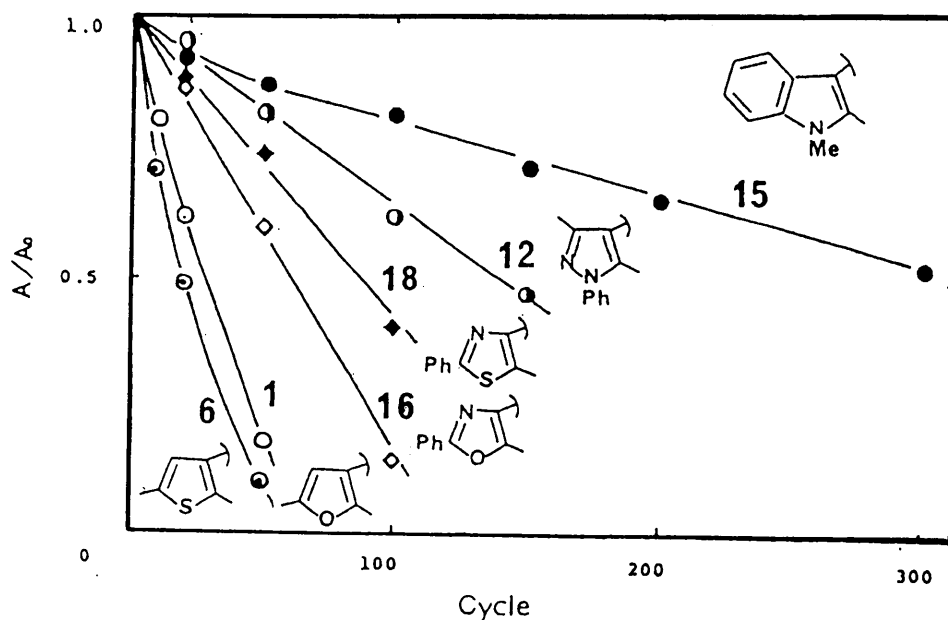


Fig. 5-8 Photochemical fatigues of various fulgides by repeated coloration-bleaching cycles in PMMA film (15-20 wt% of fulgide, $1.0 \mu\text{m}$ thickness). A_0 and A are the absorbance values of 1st and that after cycle-repeating of coloration, respectively.

図5-8にフルギド1、6、12、15、17そして18の繰り返し照射による着色体の吸光度の変化を初期発色の吸光度(A_0)との比で表した。この結果からインドール、ピラゾール環型フルギド12および15が相対的に優れていることが示された。表5-2にPMMA薄膜中でのPF値をまとめて示した(参考のため溶液中でのPF値もあわせて示した)。ピラゾール、インドール環型フルギドのPF値はトルエン溶液中と比べて変化がなく、媒体あるいはフルギド濃度に依存しないことがわかった。一方、フラン1、チオフェン6、ピロール7、8、9、10、オキサゾール16、チアゾール18ではPF値の増大が確認された。これらの違いもまた個々のフルギド構造の化学的安定性の違いによって生じたものと思われる。

Table 5-2 Photochemical fatigues of fulgides in PMMA film^{a)}

Fulgide	Photochemical fatigue		
	Cycle	$(A_0-A)/A_0$	PF/% ^{b)}
1	18	0.50	2.8 (0.7)
6	16	0.50	3.1 (1.4)
7	12	0.50	4.2 (2.8)
8	20	0.42	2.1 (2.6)
9	17	0.50	3.0 (2.4)
10	6	0.50	8.3 (6.2)
11	20	0.03	0.2 (0.2)
12	20	0.03	0.2 (0.2)
14	15	0.20	1.3 (0.7)
15	20	0.02	0.1 (0.1)
16	50	0.40	0.8 (0.03)
17	50	0.15	0.3 (0.02)
18	10	0.25	2.5 (1.0)

a) PMMA film was of $1.0 \mu\text{m}$ thickness containing 15-20 wt% of fulgide.

b) $PF=(A_0-A)/nA_0$, as shown in the legends of table 5-1.

Values in parentheses refer to PF in toluene.

光劣化は、主に色素増感（フルギド三重項状態から）によって生じた一重項酸素によって起こると考えられるが、ポリマー中の場合、吸光度を高めるためにフルギド濃度は高く設定されており（15 – 20 wt%）、2分子的な反応が生じる可能性がある。

Schenckら⁹⁾は、フランと2、3-ジメチルマレイン酸無水物との光反応を検討し、励起三重項状態からの[2+2]付加がおこることを報告した。フルギド着色体にはマレイン酸無水物構造があり、これがヘテロ環中2重結合に付加し、不可逆生成物を生じることが考えられる。したがって、このような付加に対する反応性がヘテロ環の種類によって変化し、耐久性に違いが生じたと思われる。

（繰り返し耐久性に及ぼす添加剤の効果）³⁾

ポリマー薄膜中で低下した繰り返し耐久性を改善するために有機ニッケル系光安定化剤の添加を試みた。1986年、Chuらはスピロインドリノナフトオキサジン誘導体の耐光性を高めるためにさまざまな光安定化剤を加えて、キャスト法によってセルロースアセテートブチレートフィルムを調製し、紫外光照射による発色能の変化を比較することにより、その効果の検討を行った¹⁰⁾。その結果サイアソルブUV1084（アメリカンサイナミド社製）、AM105、205（フェロ社製）などの有機ニッケル錯体が耐光性の向上に効果のあることを見いだした。また、三重項増感剤の添加により光劣化反応が促進されることから、スピロオキサジンの光劣化に三重項状態が関与していることが示された。そこで、これらの知見をフルギド誘導体に適応させ繰り返し耐久性の向上を計ることとした。

Chuが用いた上記3種の有機ニッケル錯体に加えて追記型光ディスク記録媒体（近赤外吸収色素を記録媒体として使用した）の光安定性の改善に使用されているビス（1、2、3-トリクロロ-5、6-ジチオフェノレート）Ni(II)テトラブチルアンモニウム（以下、ニッケルジチオフェノレート錯体またはニッケル錯体と称する）¹¹⁾をオキサゾール環型フルギド16および17を含むPMM

A 薄膜 (20 wt %) に添加し、その効果を調べた。発消色繰り返し試験を行なった結果、ニッケルジチオフェノレート錯体がもっとも効果のあることを見出した。

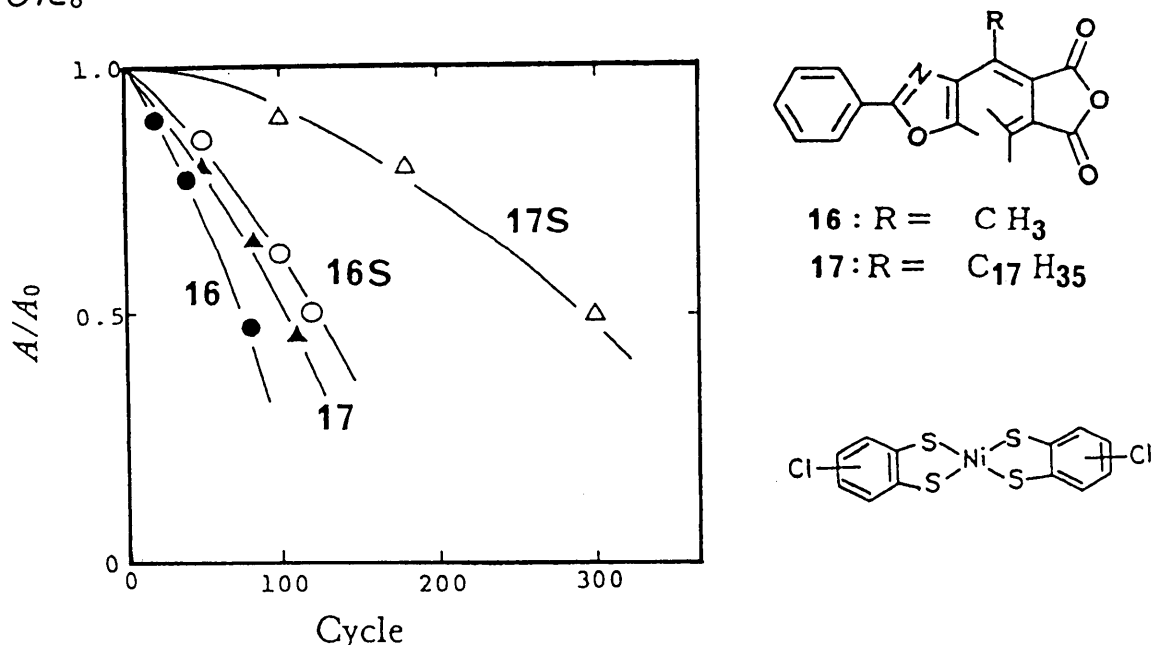


Fig. 5-9 Photochemical fatigues of fulgide in PMMA thin film (1.0 μm thickness, 20wt%) and effect of organo-nickel stabilizer. 1 wt% of the stabilizer was added into PMMA film containing fulgide 16, 17; 16S, 17S.

図5-9にオキサゾール環型フルギド16および17の試験結果を示す。図中16および17は無添加の場合、16Sおよび17Sは安定化剤(ニッケルジチオフェノレート錯体)をフルギド薄膜に対して1wt%添加した場合の繰り返し耐久性である。わずかな量の添加で2倍強の耐久性の改善が計られた。その他のフルギドのニッケル錯体の添加による効果を表5-3に示す。フラン環型フルギド1、ピラゾール環型フルギド12そしてチアゾール環型フルギド18においても同様な効果のあることがわかり、また添加量を増すことにより、さらに耐久性が改善されることがわかった(フルギド1)。38wt%のニッケル錯体の添加でPF値は2.3から0.095まで低下し、500回の紫外可視光の交互照射が可能であった。添加濃度はこれが限界であり、38%以上とすると溶解したニッケル錯体の析出が確認された。

今回、使用したニッケル錯体は2、5-ジメチルフランのメチルアルコール中での一重項酸素との反応（酸素付加によりペルオキシラジカルを生成し、

Table 5-3 Photochemical fatigues of heterocyclic fulgides in PMMA^{a)}

Fulgide	Photochemical fatigue			
	Ni-complex(%) ^{b)}	Cycle	(A ₀ -A)/A ₀	PF(%) ^{c)}
1	0	20	0.45	2.3
1	1	50	0.46	0.92
1	2	60	0.53	0.88
1	4	70	0.47	0.67
1	9	100	0.43	0.43
1	16	20	0.50	0.25
1	29	300	0.43	0.14
1	38	500	0.47	0.095
12	0	150	0.44	0.29
12	1	200	0.37	0.19
18	0	75	0.44	0.59
18	1	100	0.48	0.48

a) PMMA film was of 1.0 μm thickness containing 15-20 wt% of fulgide.

b) Weight % of Ni-complex; Bis(1, 2, 3-trichloro-5,6-dithiophenolate) Ni(II) tetrabutylammonium.

c) PF=(A₀-A)/nA₀, as shown in the legends of table 5-1.

最終的に2、5-ジメチル-2-ヒドロペルオキシ-5-メトキシ-2、5-ジヒドロフランとなる)を抑制することが知られており¹²⁾ PMMA薄膜中でのニッケルジチオフェノレート錯体はフルギド1においては、フラン環を光酸化反応から保護する働きがあるものと考えられる。

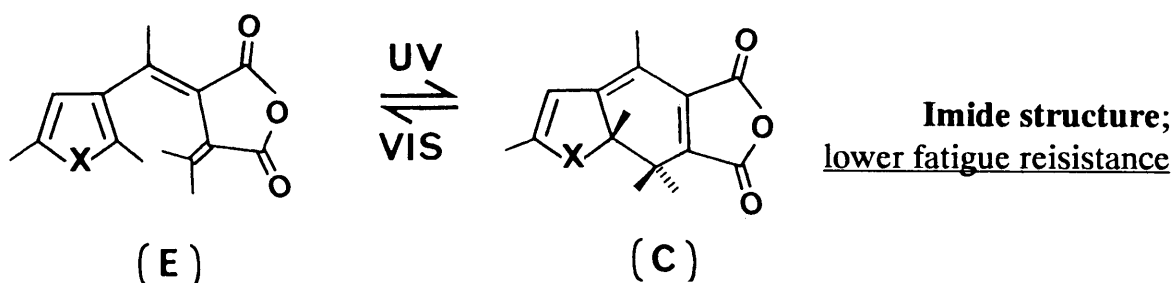
5-5 まとめ

図5-10にフルギド化学構造と繰り返し耐久性との関係をまとめた。

光化学的安定性は紫外および可視光照射量に依存しており、繰り返し耐久性の性能値として設定したPF値の比較では、光応答性（光反応量子収率）が優れるものが良好な値を示した。また光応答性に差のないフルギドの比較では、ヘテロ環中に電気陰性な結合（C=N）や縮合環構造（インドール環）を有するフルギドが従来型のフルギド（フラン環）と比較して35倍もの良好な耐久性を示し、これらの構造が光化学的にも安定であることが示された。

一方、ポリマー媒体中では希薄トルエン溶液中と比較して安定度の低下が認められたが、これにニッケルジチオフェノレート錯体を添加することにより繰り返し耐久性の改善が計れることが示され、光ディスクの形成にあたってはこの錯体を添加して行なうこととした。またこれらの検討により、光劣化には溶存酸素が関与していること、そして媒体あるいはフルギド濃度によっても安定性が変化することが示唆され、今後これらの要因を考慮することにより、光化学的安定性のよりいっそうの改善が可能であると考えた。

Photo-responsiveness;
effective to improve cycle fatigue resistance



**Electron-negative bond(C=N),
benzene fused heterocyclic
structure;**
higher fatigue resistance

Fig. 5-10 Photochemical fatigue resistance of fulgides

第5章 参考文献

- 1) 入江正浩、日本化学会春季年次大会予稿集、p. 1528 (1987) .
- 2) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569 (1988).
- 3) H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizuka, A. Kaneko, M. Furui and R.

Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3968 (1989).

4) 日高、静岡大学工学部卒業論文 (1993) .

5) M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki and K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 74 (1990).

6) 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、*日化*、**1993**、209.

7) Y. Kanaoka, K. Yoshida and Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.*, **44**, 664 (1979).

8) A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2352 (1992).

9) G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mannsfield, W. Metzner and C. H. Krauch, *Chem. Ber.*, **95**, 1642 (1962).

10) N. Y. C. Chu, *Solar Energy Materials*, **14**, 215 (1986).

N. Y. C. Chu, "Photochromism, Molecule and Systems", ed. by H. Durr, H.

Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam (1990), p. 506.

11) 南波憲良、特開 昭60-118748, 60-118749 (1985).

12) 梶谷正次、吉田泰樹、秋山武夫、杉森彰、*日化*、**1985**、433.

6-1 はじめに

第1章において述べたようにフォトクロミック材料の長い歴史の中で、この材料が実際に応用された例は稀であり、光記録材料としての評価に関する報告例も少ない²⁾。特にフルギド誘導体はその優れた特性、すなわち従来型の記録材料にはないフォトンモードでの記録や光耐久性が実用上どう評価されるのか、可能性に関する議論はあっても具体的な検討がなされたことはなかった。したがって、本章以降では1-5章で合成されフォトクロミズム性が確認されたフルギド誘導体の応用レベルでの評価を行ない、その結果を報告することとする。本章では、フルギド薄膜をディスク上において形成し動的記録評価を行ない、その記録特性とフルギドのフォトクロミズム特性との関連を明らかにするとともに、光ディスクとしての性能レベルを把握することが目的である。ディスク評価に用いたフルギドを図6-1に示した。オキサゾール環型フルギド**16**、**21**そして**22**はその構造が新規であること以外に①高いモル吸光係数、②アルゴンレーザー発振波長に十分な感受性、③高い保存安定性、④合成収率が比較的高い、といった特長を有しており、評価された種々のフルギドの中から選択された。

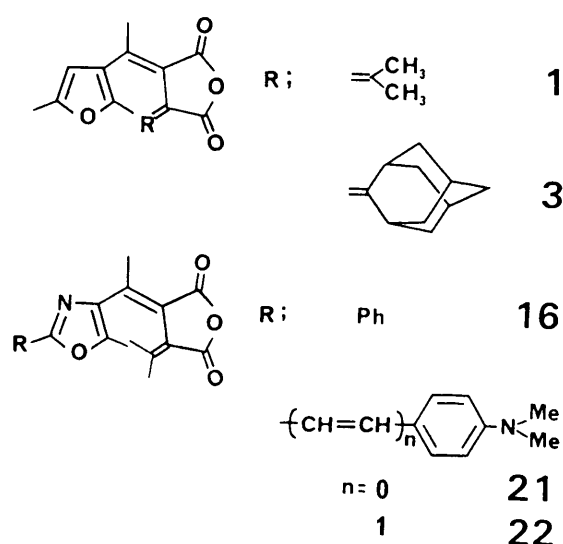


Fig. 6-1 Photochromic fulgides on disk as data storage media

6-2 ディスク作成および記録評価

トラックピッチ1.6 μm 、400 A深さのスパイラル溝付きのガラス基板（旭ガラス社製、外径120 mm、内径15 mm）上にフルギド/PMMA溶液（フルギド1；14 wt%、フルギド3；26 wt%、フルギド16；33 wt%、フルギド21；10 wt%、フルギド22；6 wt%およびニッケルジチオフェノレート錯体；1 wt%）をスピコート法により塗布し約0.5 μm 厚の薄膜を得た。次いで、0.15 μm 厚の保護層を形成した。次に0.15 μm 厚のAl反射層を真空蒸着法により成膜した。そして、さらにアクリル系保護膜（大日本インキ社製、SD-301）をスピコート法により塗布し、約10 μm 厚の保護層を形成した。ディスク構成を図6-2に示した。

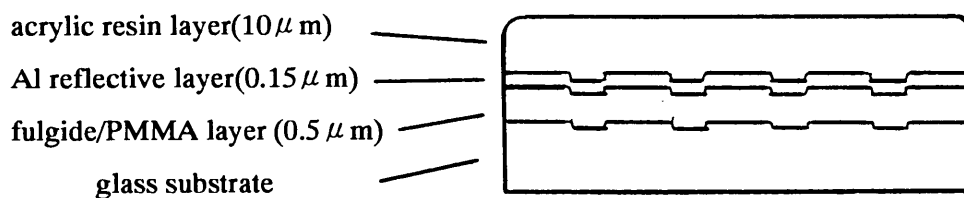
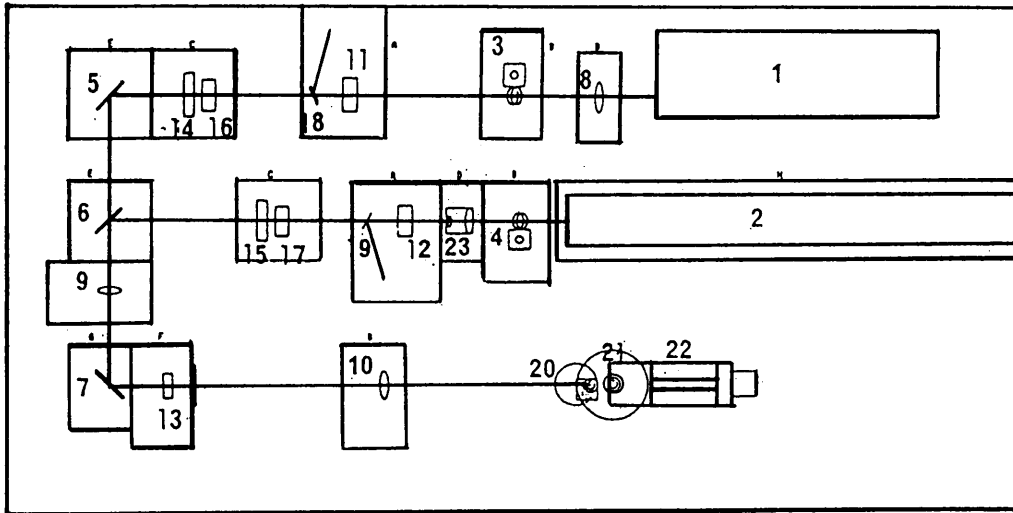


Fig. 6-2 Disk structure

記録評価に際しては作成したディスク全面に紫外光（366 nm、 $>50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を照射し、発色状態（記録消去状態）とした。ついで、図6-3に示したダイナミック記録評価装置を用いて記録および再生評価を行なった。アルゴンレーザー（514.5 nm）およびヘリウム-ネオンレーザー（632.8 nm）を使用できる構成となっているが、今回はアルゴンレーザーのみを使用した。一定速度で回転するディスク面上に基板側からアルゴンレーザーのパルス光を照射し（デューティ比；50%）、スポット状に消色させることにより記録ピットを形成した。また読み出しは同一のアルゴンレーザーの連続光を照射し、着色部分と消色部分の反射光量の差を検知して行なった。反射率を測定する場合はディスク全面に紫外光そして可視光（キセノン灯より分光した）を照射し、スペクトロ



- 1: Ar laser
- 2: He-Ne laser
- 3,4: Light positioning component guide
- 5,7: Full flat mirror
- 6: Dichroic mirror
- 8,9,10: Lens
- 11,12,13: Acousto-optic modulator
- 14,15: $\lambda/2$ plate
- 16,17: Shutter
- 18,19: Optical flat mirror
- 20: Optical head assembly
- 21: Disk
- 22: X-axis stage
- 23: Beam expander

Fig. 6-3 Schematic diagram of the optical recording system

フォトメーター（日立 U3200）で514nmにおける反射率を測定した。

6-3 フルギド濃度と再生信号CNR

高い再生信号CNRを得るためには、記録層厚みが一定の場合高い反射率差が必要とされ、そのためPMMA薄膜中に含まれるフルギドは高い濃度であることが望ましいと考えた。そこで、まず再生信号CNRとフルギド濃度との関連を検討することとした。図6-4にはオキサゾール環型フルギド22を用いた場合でのCNRと濃度との関係を示した。

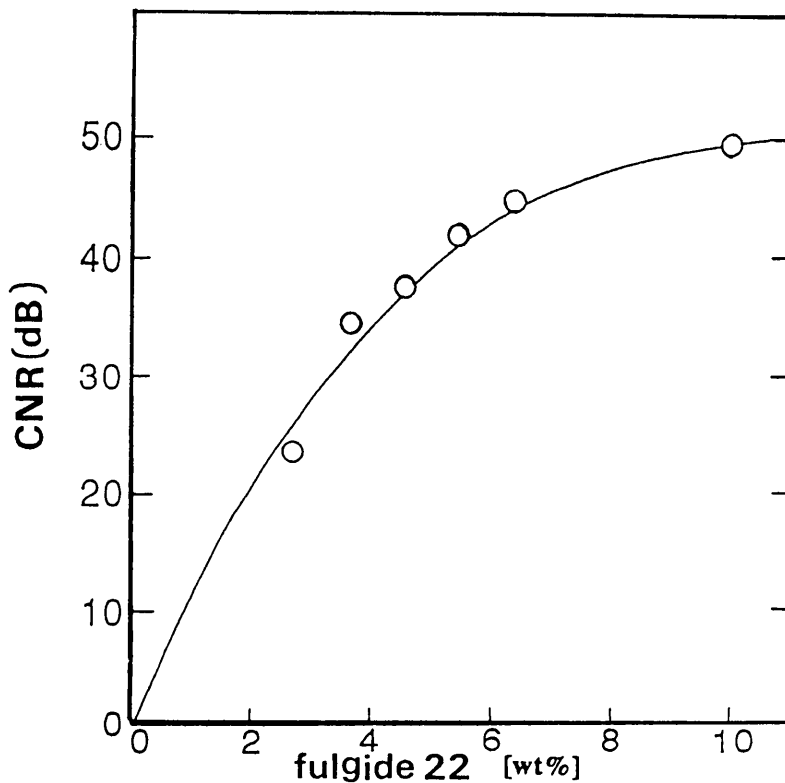


Fig. 6-4 Dependence of CNR on the content of fulgide 22 in PMMA film.
Recording; 7.5m/s, 18mW, 600kHz. Read-out; 7.5m/s, 3mW.

ディスク線速度7.5m/s、レーザー出力18mW、周波数600kHzのパルス光で記録を行ない、一方、読み出しは同じ線速度で、レーザー出力を3mWとして行なった。フルギド濃度の増加に伴ないCNRも増大の傾向を示し、10

w t %のフルギド濃度を有するディスクから49 dBの再生信号が得られた。この再生信号スペクトルおよび波形を図6-5および6-6におのおの示した。また6.4 wt %の濃度でも47 dBの良好な再生信号CNRが得られることがわかり、かつ、より高濃度のディスクと比較して容易にトラッキングが行なえることもわかった。この時の記録ピットの反射率は記録すなわち消色によって45%から80%に変化した。以上の結果より、以後フルギドPMM A薄膜の濃度を記録消去状態（発色状態）において反射率が45%以下となるように設定することとした。

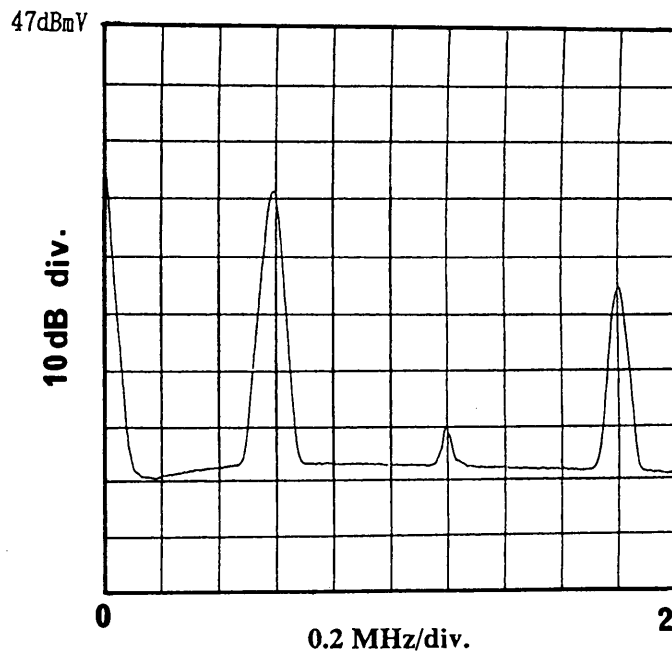


Fig. 6-5 Frequency spectra of read-out signal received from fulgide22 disk (band width; 30kHz, noise level; -30dBmV)

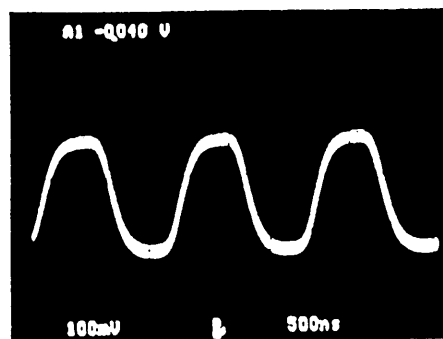


Fig. 6-6 Read-out signal of fulgide 22 disk

一方、モル吸光係数の低い ($6200\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) フルギド**3**では濃度を26wt%まで高めてもその反射率は61%から80%の変化しか得られず、そのためCNRでも約40dBが得られたにすぎなかった。また、フルギド濃度を26%以上としても着色体の飽和吸光度が増大することはなかった。以上の事実はディスク上のフルギド濃度に限界があることを示しており、効率的なフルギド分子の利用のためには少なくとも $10000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上のモル吸光係数（例えば514nmでのモル吸光係数が $13000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるフルギド**22**では6wt%濃度で45%まで反射率を低下させることができる）が必要であることを示している。

6-4 応答性

ディスクにレーザーで信号を記録する際、必要とされるパワーを把握することはフルギドの応答性を検討する上で重要である。図6-7には書き込みパワーと記録された信号から得られたCNRとの関係を示した。レーザーのパワーは18mWが最大であるため、それ以上はディスク線速度を7.5から3.8m/sに落として36mWとみなした。この結果、フルギド**3**ディスクがもっとも少ないパワー（5mW）で書き込むことができ、ついでフルギド**16** = **21** < **22**ディスクの順で大きなパワーを必要とすることがわかった。PMMA薄膜中における511nm（キセノン灯より分光）光照射による消色反応量子収率測定結果およびモル吸光係数を表6-1にまとめた。

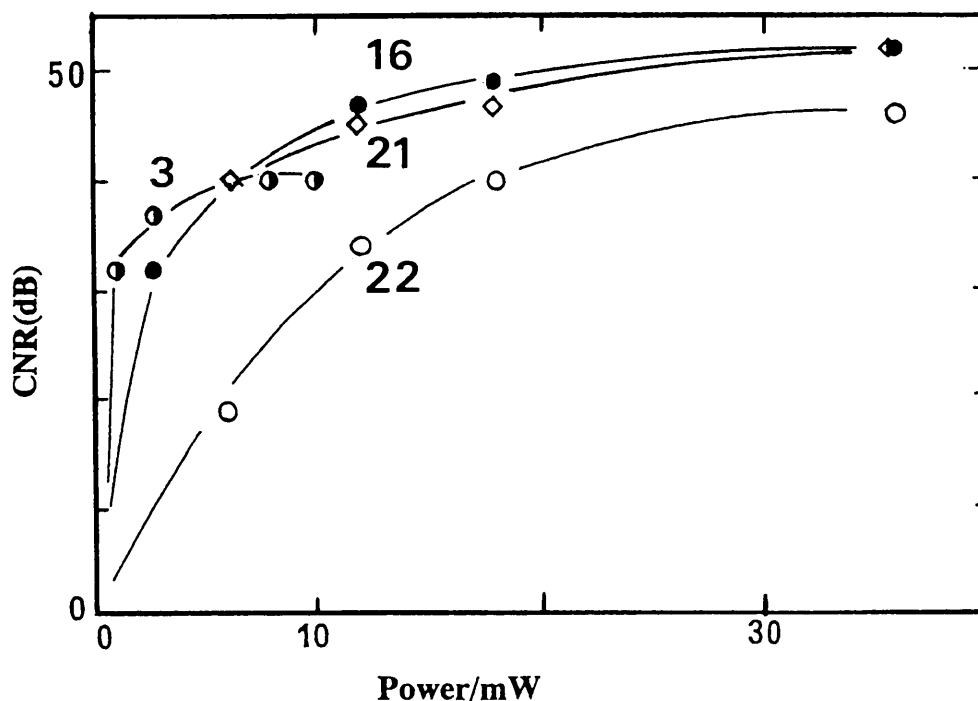


Fig. 6-7 Dependence of CNR on recording-power of various fulgides disk. Recording; 7.5m/s, 600kHz and 3.8m/s, 600kHz. Read-out; 7.5m/s, 3mW. NA=0.50.

Table 6-1 Quantum yields for bleaching and molar absorption coefficients of fulgides in PMMA film

Fulgide	ϕ_{CE}	$\epsilon_{511}/M^{-1}cm^{-1}$
3	0.26	5000
16	0.021	4900
21	2.7×10^{-3}	17000
22	1.8×10^{-4}	13000

嵩高いアダマンチリデン基を有するフルギド3の量子収率はこれらのフルギドの中で最も高く、0.26であった。一方、フルギド16、21、22は導入された電子供与性置換基の影響を受け順次低下した。これらの傾向は図6-7に示した書き込みパワーの順とほぼ一致しており、動的ディスク評価においてもフルギド分子の特性が反映されることがわかった。また、フルギド21は16と比較して消色反応量子収率は低いにもかかわらず同様な立ち上がりを示したのはレーザー照射波長(514nm)におけるモル吸光係数が21のほうが16より大きいためであると考えられる。また、フルギド22は1.8あるいは3.6mWという高エネルギー

ギーの光を照射しており（レーザ出力18mW、ディスク線速度7.5m/s、デューティー比0.5、レーザスポット径1 μ mの場合で単位時間面積あたりに照射されたエネルギー量は0.5J \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ である。一方、光反応量子収率等の静的記録評価に用いられたキセノン灯による照射ではオプチカルパワーメーターでエネルギー量が測定されており、その値は2 \times 10 $^{-3}$ J \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ である）、したがって光に加えて熱モードによっても記録が行なわれている可能性がある。しかしながら、追記型光記録において見られる色素の分解あるいは昇華による記録ピットの形状変化は顕微鏡観察からは認められず、また記録消去の可逆性が維持されていることから記録は光モードによるものであると考える。

一方、ディスクの記録容量を高めるためには高周波数での記録が望まれる。そこで応答性の良好なフルギド3ディスクを用いて、さまざまな周波数で書き込みを行ないCNRを測定した。結果を図6-8に示す。

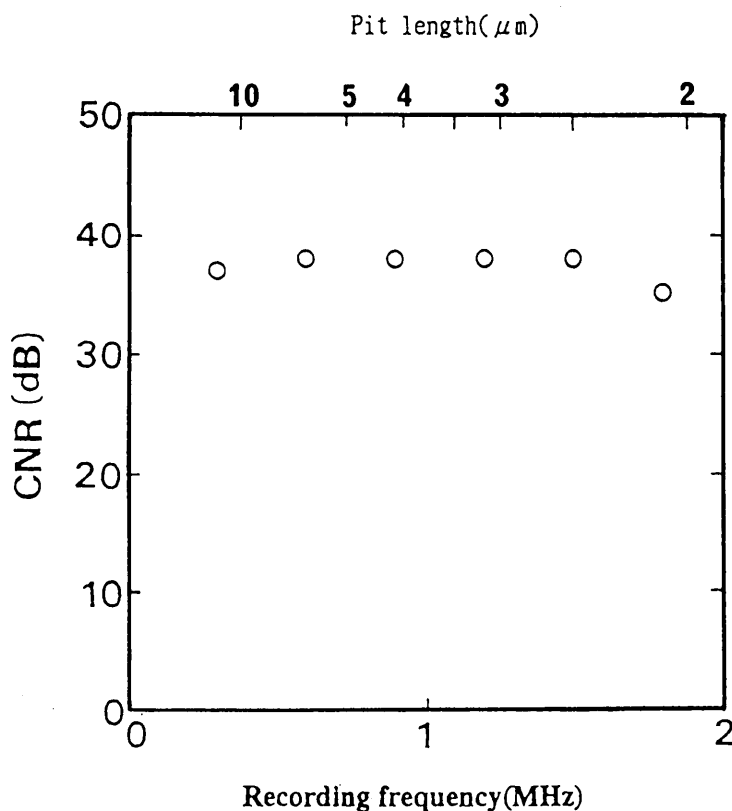


Fig. 6-8 Dependence of CNR on recording frequency of fulgide 3 disk. Recording; 7.5m/s, 6mW. Read-out; 7.5m/s, 3mW.

1. 5 MHzまではCNRの変化は見られなかったが、1.8 MHz以上になるとCNRの低下が確認された。フルギド3の消色反応量子収率は0.26でありフルギド類では高い値である。しかしながら、1.8 MHz以上の高周波数（パルス光照射時間は約 3×10^{-7} s）には追従できず、さらに高密度記録を行なうためにはより一層の高速応答性（高量子収率）をフルギド分子に付与するか、あるいはディスク構成に新たに高屈折率層を設け、レーザ光の干渉を強めて、記録層での光吸収を高める工夫が必要である⁴⁾。

6-5 記録読み出し安定性および書き換え安定性

フルギド1、3、16、21、22ディスクを7.5 m/s、3 mWで読み出した時の読み出し回数とCNRの変化を図6-9に示した。読み出し安定性は、フルギド22 > 21 = 16 > 1 > 3となっており、表6-1に示した消色反応量子収率とほぼ逆の順となっている。特に、フルギド22ディスクは高い読み出し安定性を有していることが明かとなった。

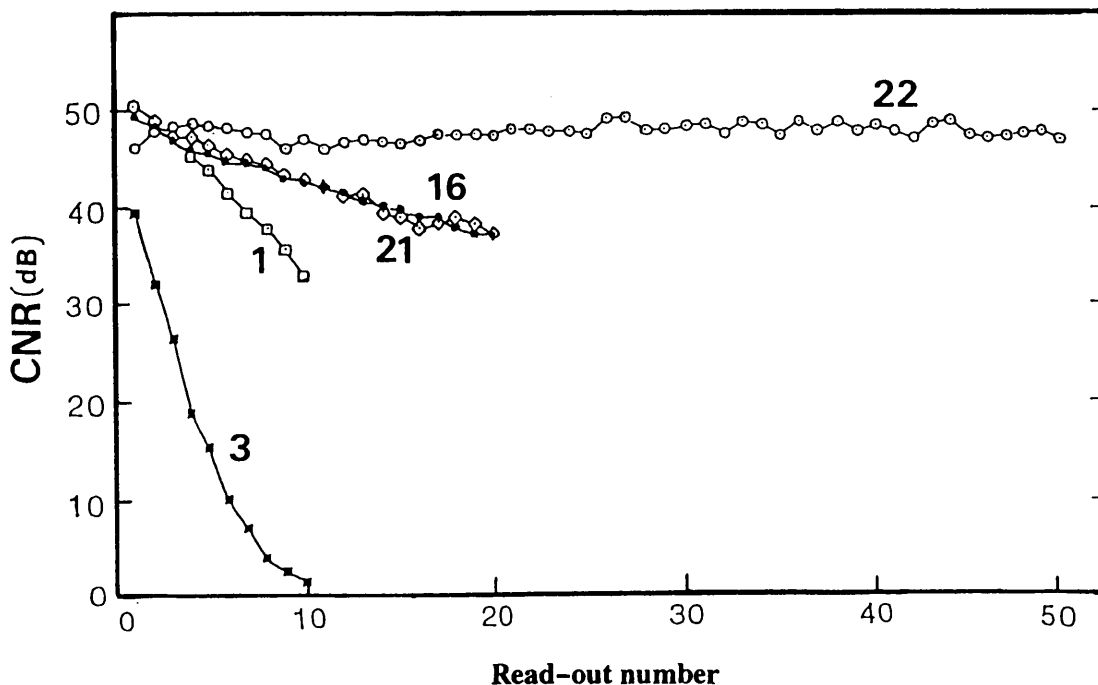


Fig. 6-9 Read-out stability of various fulgide disk.

Recording; fulgide 1, 7.5m/s, 18mW, 600kHz, 3, 7.5m/s, 6mW, 600kHz, 16, 7.5m/s, 18mW, 600kHz, 21, 7.5m/s, 18mW, 600kHz, 22, 1.9m/s, 18mW, 600kHz. Read-out; 7.5m/s, 3mW.

図6-10には、フルギド22の記録、消去に伴う読み出し信号波形の変化および記録書き換え安定性を示した。20回記録消去を繰り返すことによりCNRは49から44dBへわずかに減少するのみでレーザ光照射によってもオキサゾール環型フルギドの優れた可逆性、すなわち光化学的安定性が維持されていることがわかった。

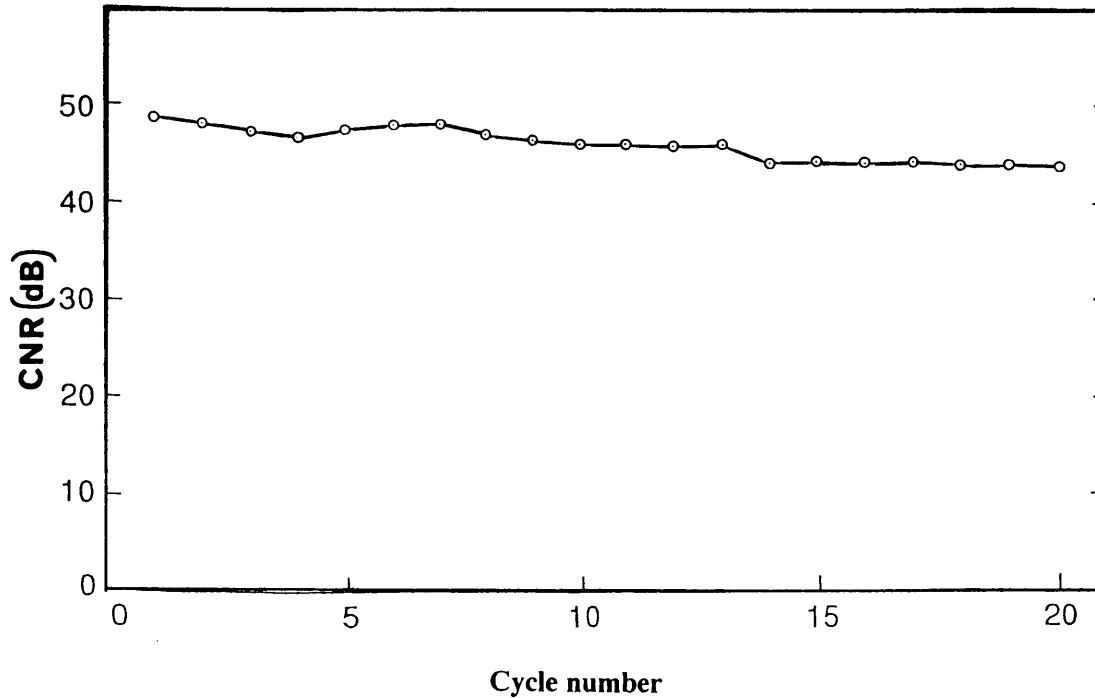
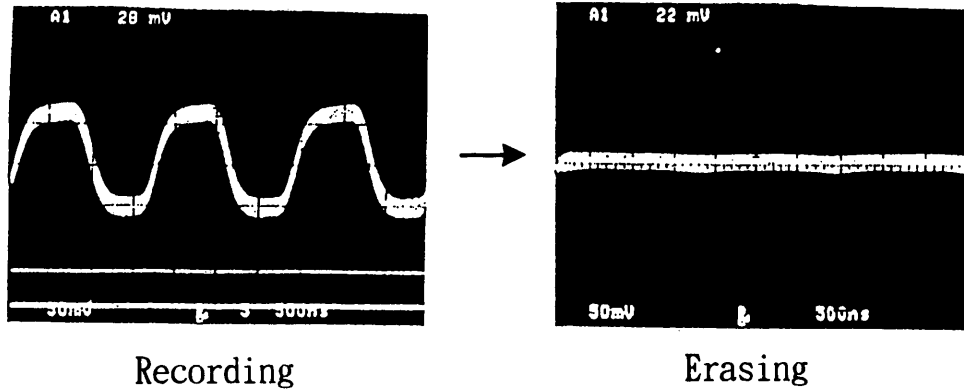


Fig. 6-10 The change of read-out signal and CNR from fulgide22 disk with recording and erasing cycle. Recording; 3.8m/s, 18mW, 300kHz. Read-out; 7.5m/s, 3mW.

6-6 まとめ

合成されたフルギドを用いてディスクを作成、動的記録評価を行なうことができた。フルギド**22**を用いたディスクからは音楽情報などを記録するには十分な値である49 dBの再生信号CNRを得ることができ、さらに可逆的に記録消去が行なえることが初めて示された。フルギドディスクの性能評価結果を表6-2にまとめた。本研究では塗布式でフルギドディスクを作成しており、そのため薄膜中のフルギド濃度には限界があり、高いモル吸光係数を有するオキサゾール環型フルギドが再生信号CNRの向上に効果のあることがわかった。競合技術である光磁気記録と比較した場合そのCNR値は50-60 dBであり、今後さらに良質な信号を得る努力が必要とされるが、吸収強度をさらに高める分子設計あるいはディスク構成の改善により可能であると考えられる。また、記録に必要なパワーはほぼフルギド消色反応量子収率に依存しており、低い量子収率を有するフルギド**22**では大きなパワーを必要とした。しかしながら、いずれのフルギドも6-18 mWで書き込みを行なうことができ、量子収率の値が 10^{-4} まで低下しても記録が可能であることが示された。レーザ出力18 mW、ディスク線速度7.5 m/s、デューティー比0.5、レーザスポット径1 μm の場合照射されたエネルギー量は480 mJ/cm²であった。また、読み出し安定性はフルギド**22**が高い安定性を示すとともに、可逆的な書き換えを行なえることも合わせて示すことができた。また、フルギド**3**ディスクにより、その記録密度を求めることができ、およそ25 Mビット/cm²（トラックピッチ1.6 μm 、ピット長さ2.5 μm 、図6-8）であることがわかった。光ディスクのうち再生専用では6 Mビット/cm²、追記録型では50 Mビット/cm²、光磁気型では20-60 Mビット/cm²であることからフォトクロディスクは光磁気型に匹敵する記録密度が可能であることが実証された。また、今後ディスク構成に高屈折率層を設け、記録層での吸収を高めることにより、応答性を高め、フォトンモードの特徴を生かした高密度記録が可能であると考えられる。これらのディスク評価結果は、今まであいまいであったフルギドの光記録媒体としての性能を明確にするこ

とができ、さらに目標の数値化により、以後の材料設計における具体的な指針を得ることができたと考える。

Table 6-2 Performance of fulgide disk

Items	Fulgide(22)	Fulgide(3)
Recording		
wavelength(nm)	514.5	514.5
speed(m/s)	7.5	7.5
frequency(MHz)	0.3	1.5
power(mW)	18	6
Read-out		
wavelength(nm)	514.5	514.5
speed(m/s)	7.5	7.5
power(mW)	3	3
CNR(dB)	49	40
Reflectivity(%)		
non-recording	45	61
recording	80	80
Erasing		
wavelength(nm)	<380	<380
power(mW)	>50	>50
Cycle number		
read-out	60(47dB)	3(27dB)
re-writing	20(44dB)	

第6章 参考文献

- 1) 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、*日化*、**1992**、1071.
- 2) 荒川清一、瀬戸順悦、*材料技術*、**7**、43 (1989)
 森中、有機エレクトロニクス材料研究会・第31回研究講演会要旨集、p. 1
 (1989)
- 3) S. Nagae., *Polym. Prep. Jpn*, **39**, 3299(1990).
- 4) 光記録技術と材料、シーエムシー、1985、p. 189.

7-1 はじめに

化学構造変化を伴うフォトクロミック反応は、吸収スペクトルの変化だけでなく、屈折率変化をおこすことが知られている²⁾。したがって、この性質を利用すればホログラムメモリとしての応用が可能である。フォトクロミック材料は露光（記録）後の現像処理が不要であり、反復使用性に富むことから可逆的ホログラムメモリとしての期待がかけられている。しかしながら、その報告例は少なくスピロベンゾピラン、アゾベンゼン誘導体を用いたホログラムメモリの作成が行われたに過ぎない。特に熱安定なフォトクロミック化合物については報告された例はない。そこで、本章ではフォトクロミックフルギドのホログラムメモリとしての性能を明らかにすべく検討を行ったのでその結果を報告する。

7-2 ホログラム試料の作成およびその吸収スペクトル特性

使用したフォトクロミックフルギドは、フラン環型フルギド**1**、チオフェン環型フルギド**6**およびオキサゾール環型フルギド**16**の3種である（図7-1に構造式およびフォトクロミック反応式を再び示した）。

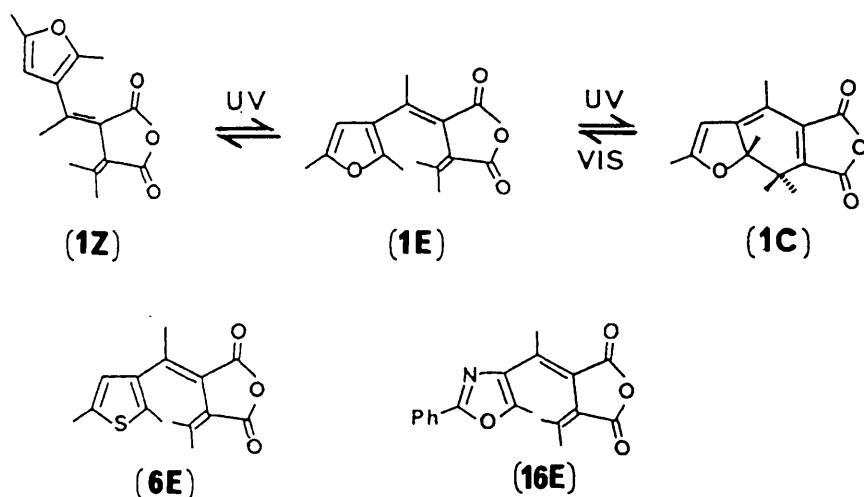


Fig. 7-1 Photochromic reaction of 3-furyl fulgide **1** and structures of 3-thienyl fulgide **6** and 4-oxazolyl fulgide **16**.

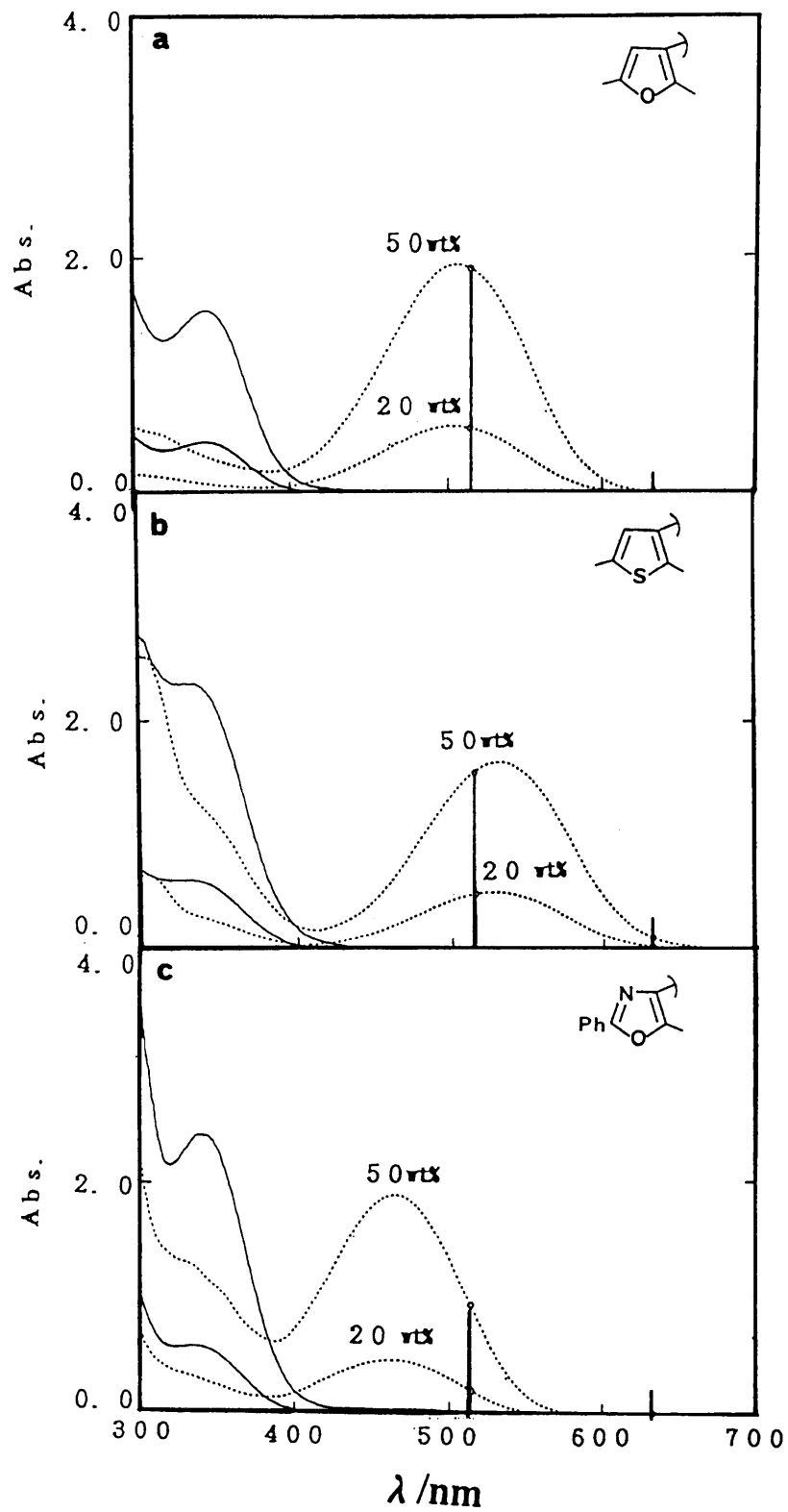


Fig.7-2 Absorption spectra of colored(---) and uncolored(-) form of fulgide(20 and 50 wt%) in PMMA thin film.
 a; 3-furyl fulgide 1, b; 3-thienyl fulgide 6,
 c; 4-oxazolyl fulgide 16.

Table 7-1 Preparation of fulgide films and the absorption spectra properties of colored form

Fulgide	Preparatin of film ^{a)}	Absorption properties			Recording power /J•cm ^{-2b)}
		Fulgide /wt%	Abs. (λ max/nm)	Abs. (514.5nm)	
1	50	2.1(503)	2.0	0.01	0.6
	20	0.6(503)	0.6	0.00	
6	50	1.7(530)	1.6	0.10	0.3
	20	0.5(530)	0.5	0.02	
16	50	2.0(463)	1.0	0.00	1.2
	20	0.5(463)	0.2	0.00	

a)PMMA, e.g. poly(methyl methacrylate) was used for the preparation of the film.

b)Ar-ion laser power for recording.

ホログラム試料は3-2-1に示した方法と同様にして作成した。すなわち、PMMAおよびフルギドのシクロヘキサノン溶液を厚み約1mmのガラス基板の上にスピコート法によって塗布し約1 μ mの薄膜を得た。PMMA薄膜に含まれるフルギド濃度は20および50wt%である。次いで作成したサンプルの全面に紫外光(366nm)を照射した。着色したフィルムの吸収スペクトルおよびその特性値を図7-2(a-c)および表7-1に示した。いずれのフルギドもアルゴンイオンレーザー発振波長(514.5nm)において高い吸収強度を有しており、このレーザー光による書き込みが可能である。また、フルギド1、6そして16はおのおの着色波長域が異なり、ヘリウム-ネオンレーザー発振波長(633nm)における吸収強度には差が見られた。

7-3 記録およびホログラム特性評価

ホログラム記録にはアルゴンイオンレーザーを用いた。表7-1には、おのこのフルギドフィルムに対する記録条件をあわせて示した。各フィルムに含まれるフルギド濃度を一定としたため、レーザー照射波長における吸収強度には違いがあり、かつそれぞれのフルギドの量子収率が異なるため、十分な消色反応を行うためには記録パワーの調整が必要であった。

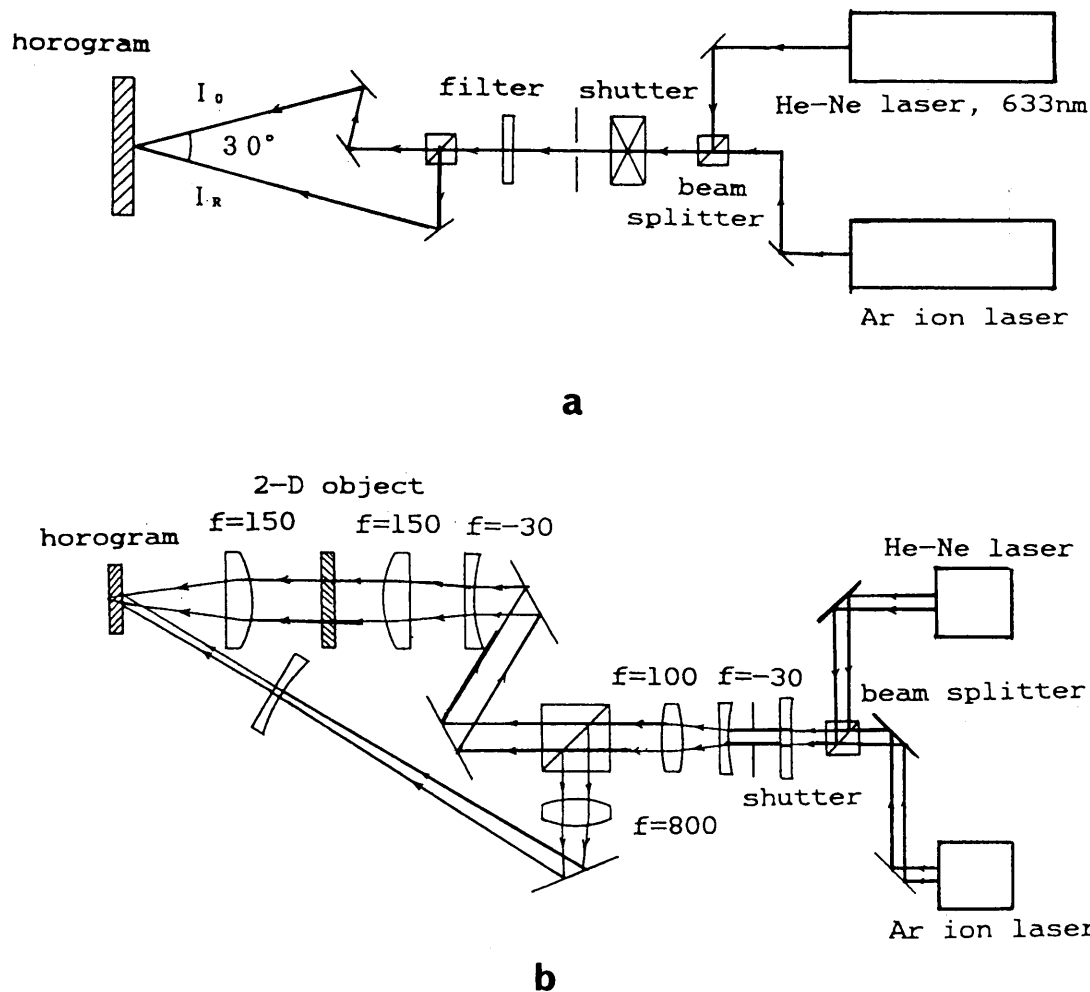
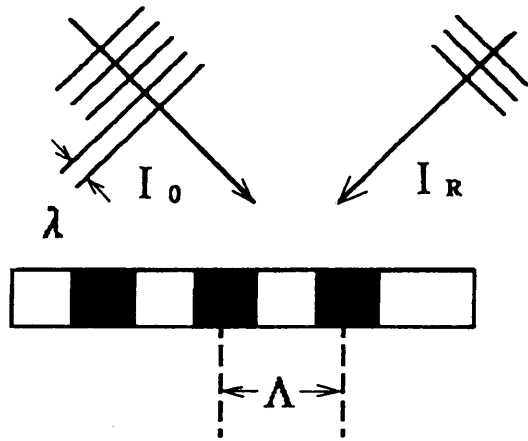


Fig. 7-3 Diagram of the optical recording system

図7-3には、今回、ホログラム作成のために用いた光学系を示した。 aは無変調ホログラム、 bは簡単な画像を記録する変調ホログラム作製のための光学系である。ホログラム特性値としては、回折効率 η ($\eta = I_1 / I_0 \times 100\%$) およびS/N値 ($S/N = 10 \text{Log} (I_1 / I_{1'})$ dB、 $I_{1'}$ は未記録時の光量を表す。測定は暗室で行っており、漏れ光は無視できる量である) (図7-4)。

Recording



$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \alpha + \sin \theta}$$

Read-out

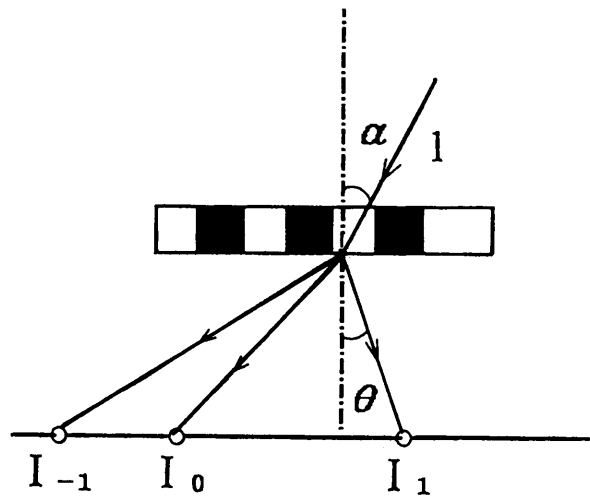


Fig. 7-4 Schematic diagram of the horogram for recording and read-out

7-4 フラン環型フルギド1を用いた無変調ホログラムの作製

まず、フラン環型フルギド1 Cを用いて作製したフィルム上に無変調ホログラムを形成し、その特性を検討することとした。アルゴンイオンレーザによってフルギド1 Cフィルム上に記録を行ない（フルギド1 Cはアルゴンレーザ発振波長において高い吸収強度を有しており、照射によってすみやかに消色反応がおこった）、次いで同じアルゴンレーザ（ 0.5 mW/cm^2 ）かあるいはヘリウムネオンレーザ（ 16 mW/cm^2 ）により再生を行なった（図7-3 a）。再生光照射時間に対する η およびS/N値の変化を図7-5 a、bにおのおの示した。

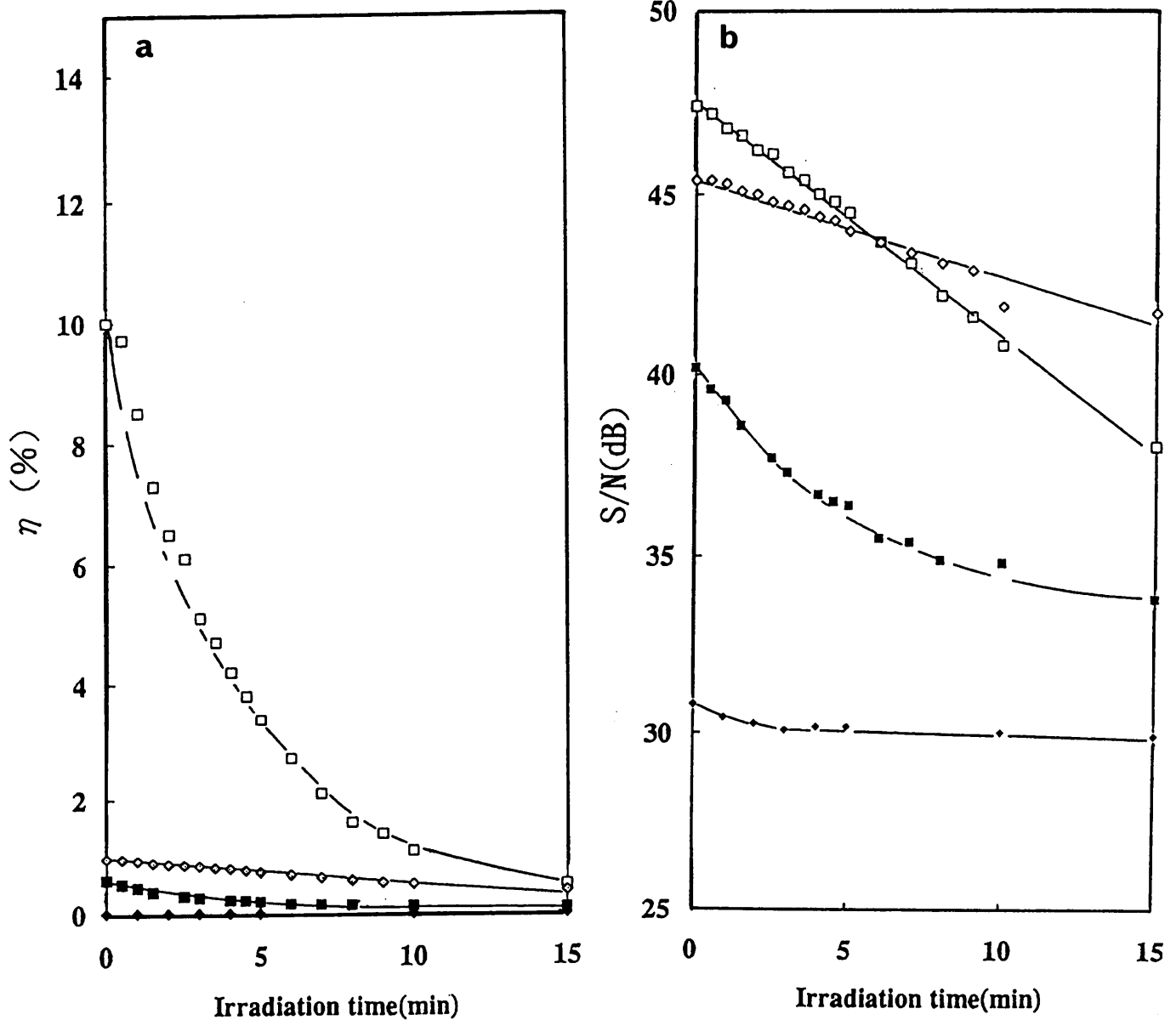


Fig. 7-5 Dependence of diffraction efficiency η (a) and S/N ratio (b) on irradiation time of the reference light and on the concentration of fulgide 1 in PMMA film.
 □; Ar-ion laser, 50wt% of fulgide, ◇; He-Ne laser, 50wt%,
 ■; Ar-ion laser, 20wt%, ◆; He-Ne laser, 20wt%.

再生初期においてフルギド濃度が高く（50wt%）、再生光としてアルゴンイオンレーザを用いた場合、すなわち振幅ホログラムの場合が最も高い η （10%）およびS/N値（47.4dB）を示すことがわかった。一方、ヘリウムネオンレーザを再生光源として使用した場合、すなわち位相ホログラムの場合にはフルギド濃度が20wt%では η が0.019%、S/Nは30.9

d Bであり、濃度が50%の場合ではおのこの0.96%、45.4 dBであった。また、この時の解像度は1000本/mmであった。同じフォトクロミック化合物であるスピロベンゾピラン薄膜(5 μm厚)を用いて作製したホログラムからは最大0.1%の回折効率が得られることが報告されている³⁾。一方、磁気ホログラフィー記録媒体としての検討が進められているTb-Feアモルファス垂直磁化膜では 4×10^{-3} %の回折効率が示されている⁴⁾。これらの値と比較して、フルギド薄膜上に形成されたホログラムは高い回折効率、S/N比を有しており、良好な画像記録を行なえることが示された。一方、再生光照射に伴う、S/N値の経時的な低下は記録された情報の読み出しが破壊的に行なわれていることを示している。再生光照射初期における直線的なS/N値の低下はフルギド消色反応の一次反応速度式に置き換えることができ、情報の破壊がフルギドの逆反応(消色反応)によって生じていることが示された。

7-5 フルギドの再生光照射によるホログラム特性の変化

図7-6には、7-4と同様にして記録を行ない、再生光源としてアルゴンイオンレーザを用いた場合のフルギド(1、6、16)フィルム(50wt%)の η (図7-6a)およびS/N値(図7-6b)の再生光照射エネルギーに対する変化を示した。照射初期においては η およびS/Nともフルギド1>16>6の順となっている。PMMA薄膜中のフルギド濃度はいずれも50wt%に統一されており、またフルギド分子量は16がもっとも大きく(MW:323)薄膜中に存在する分子数は3種のフルギドの中では最も少ない。一方、16は6と比較して514.5nmにおける吸収強度が小さく(表7-1)、干渉縞から得られる光強度の差も小さくなる。このことからフルギド16分子の構造変化はフルギド1や6と比較して、大きな屈折率変化を引き起こしていると考えられる。また、このアルゴンイオンレーザ発振波長(514.5nm)では、いずれのフルギドも高い吸収強度を有しており(表7-1)、逆反応(戻り反応)による η およびS/N値の低下が確認された。

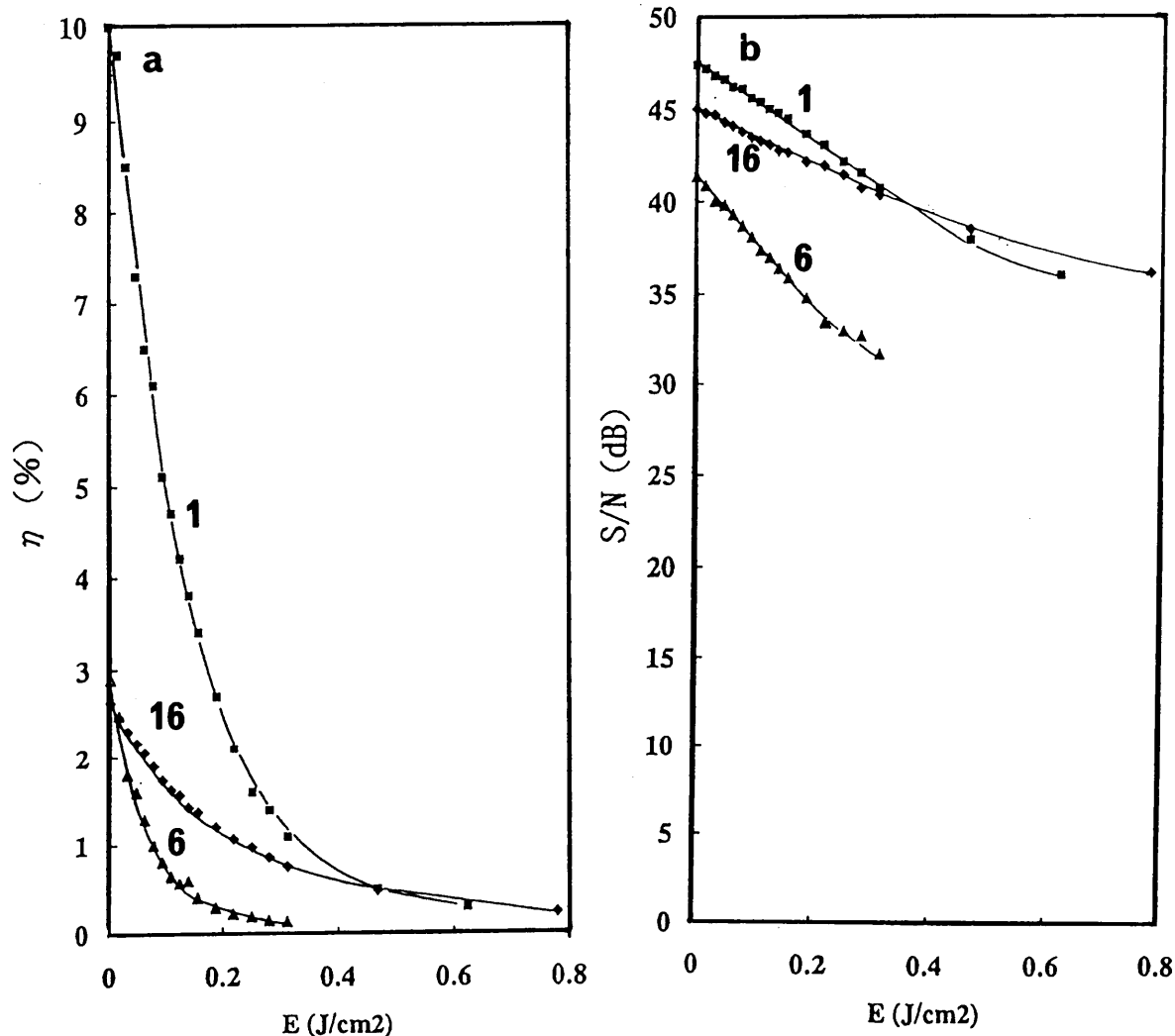


Fig. 7-6 Diffraction efficiency η (a) and S/N ratio(b) of horographic fulgide films; Ar-ion laser was used as a source of reference light, ■; fulgide 1, ▲; fulgide 6, ◆; fulgide 16.

一方、図7-7には再生光源としてヘリウム-ネオンレーザを用いた場合の η およびS/N値の変化を同様に示した。照射エネルギー量に対する η およびS/N値の低下率はフルギド6が最も高く、次いで1、16の順であった。フルギド6は吸収スペクトル(図7-2)より明らかなようにヘリウム-ネオンレーザ発振波長に吸収を有しており、かつ、他のフルギドと比較して高い消色反応量子収率を示すことが明かとなっており、戻り反応による情報の破壊が最も顕著に現われたものと考えられる。

一方、フルギド1および16は吸収極大波長の短波長化に伴ない、633 nmにおける吸収強度は著しく低下している（図7-2 a、c）。これにより η およびS/N値の低下率に違いが生じたものと思われる。このうちフルギド16の低下率は特に小さく、ヘリウム-ネオンレーザーによって安定的に情報の読み出しが行なえることが示された。また、フルギド1および16の η およびS/N比の違いは633 nmにおける吸収強度に大きな違いがないことから、フルギド開閉環反応に伴う屈折率変化が異なる（1 > 16）ために生じたものと考えられる。

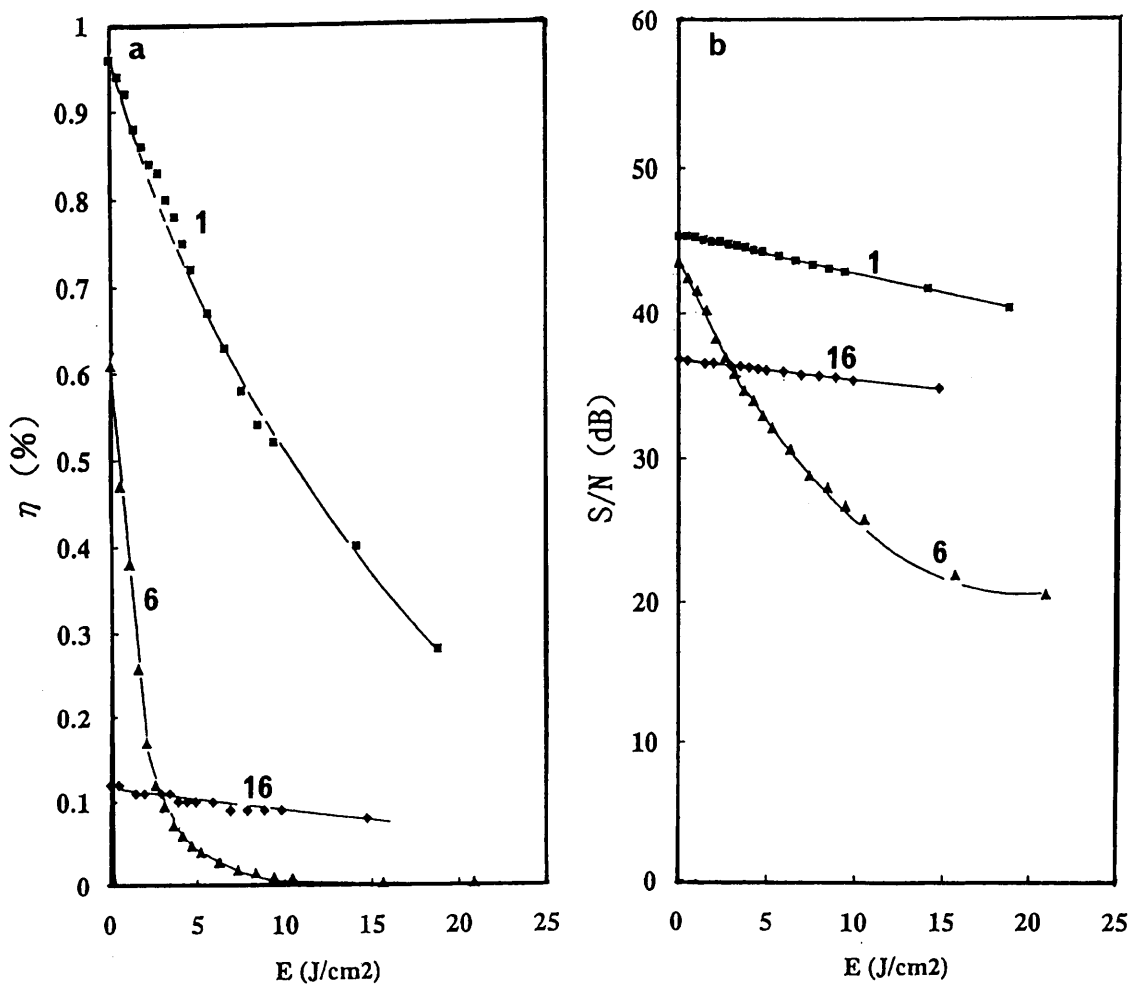


Fig 7-7 Diffraction efficiency η (a) and S/N ratio(b) of horographic fulgide films; He-Ne laser was used as a source of reference light, ■; fulgide 1, ▲; fulgide 6, ◆; fulgide 16.

最後にフルギド1フィルム（50wt%）を用いて行なわれた簡単な画像記録の例を図7-8に示す。図7-3bに示されたフーリエ変換型ホログラフィー光学系を用いてアルゴンイオンレーザによる記録および再生を行ない、明瞭な像をフルギドフィルム上に得ることができた。

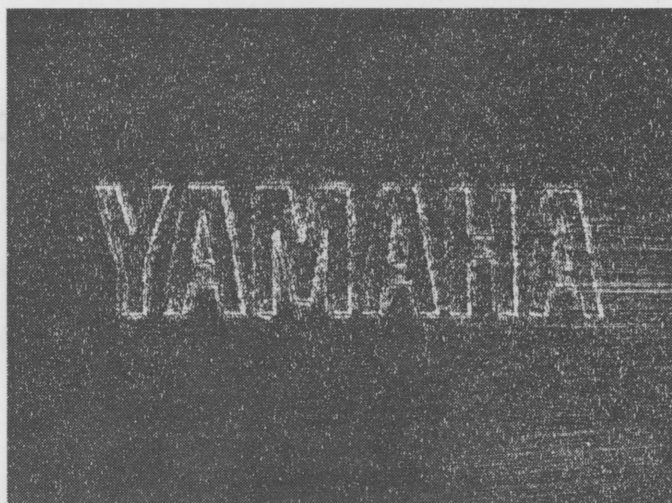


Fig. 7-8 An image of the horogram on photochromic fulgide film; 3-furyl fulgide 1 and Ar-ion laser were used as a recording material(50wt% in PMMA film) and reference light source, respectively.

7-6 まとめ

フルギドPMMAフィルム上にホログラム形成を試み、アルゴンイオンレーザにより画像の記録を行なうことができた。屈折率変化を情報の読み出しに用いる試みは、フォトクロミック材料の吸光度以外の特性変化を利用した技術として注目される。本研究において明かとなったフルギドホログラムの性能値(位相ホログラム)は回折効率で約1%、S/N比で45dBであり、他のフォトクロミック材料(スピロベンゾピランでは0.1%の回折効率)と比較しても良好な値を有していることが初めて示された。

第7章 参考文献

- 1) 友田昭彦、金子明、*材料技術*、**11**、113 (1993)。
- 2) L. Maetjka, S. Nespurek, M. Kucharski, K. Dusek, *Polym. Bull.*, **1**, 167(1978).
- 3) M. Lescinsky, *Optics Commun.*, **5**,104(1972).
- 4) 池松峰男、堀合直、見山友裕、藤井寿崇、*日本応用磁気学会誌*、**10**、205 (1986)

第8章 結論

有機フォトクロミック材料であるフルギド誘導体の書き換え型光記録媒体への応用を目指した研究を1986年から1991年の6年間に渡って行なった。その結果について以下にまとめて記す。研究は、まず既存フォトクロミック材料の性能を把握することから始まり、光記録材料として欠くことのできない性能である暗所での保存安定性に着目し、多くのフォトクロミック材料の中からフルギド誘導体を選択した。ついで、光記録媒体に課せられた課題のうちフルギド着色体吸収の半導体レーザー発振波長感受性を得るべく分子修飾を試みた。また、同時にその他の特性、すなわち保存安定性や繰り返し耐久性等の検討も行い、フルギド化学構造との間に相関性があることを見だした。その概要を以下に記した。

(概要)

1 フルギド合成

5ステップで合成されるフルギドのトータル収率はStobbe縮合収率に大きく依存しており、またその縮合反応性は反応基質であるアセチル化物もしくはホルミル化物の電子供与性の高まりに応じて低下し、合成収率の低下を引き起こすことが明らかとなった。この対策として、塩基度が高い触媒であるLDA（リチウムジイソプロピルアミド）を用いることにより低下した収率を高めることができた。そして、最終的に27種（うち新規化合物22種）のフルギド誘導体を得ることができた。

2 吸収スペクトル特性

フルギド着色体吸収に半導体レーザー感受性を付与することを主な目的として合成されたフルギドの吸収スペクトル特性を検討した。そして、フルギドヘテロ環

の電子供与性の高まりとともに吸収が深色シフトすることを新たに見出だし、フルギド着色体の吸収が電荷移動型の遷移に基づくものであることを実証した。また、深色化と同時に吸収強度の著しい増大も確認され、光記録媒体としてより好ましいと考えられる特性を引き出すことができた。特に、ベンゼン環型フルギドに導入された2つの電子供与性置換基は深色化に大きな効果を示し、780 nmの半導体レーザー発振波長における十分な感受性を初めて獲得することができた。

3 光応答性

従来、光反応量子収率は専ら、立体因子によって制御されると考えられていたが、ヘテロ環部分の電子的な効果によっても大きく変化することが新たに見出された。その中にはフルギド類としてはもっとも高い値である0.65（着色反応量子収率）を示すものもあった。そして、この電子的な効果と従来より知られた立体的な効果を組合せることにより着消色反応双方の量子収率を向上させることが可能であると考えた。

4 保存安定性

実用的な観点から、主としてポリマー媒体中でのフルギド着色体の保存安定性を検討し、その安定性が戻り反応（消色反応）ではなく不可逆な劣化反応に依存していることが示され、ヘテロ環構造の変化がその化学的安定性の改善に大きな効果を示すことが明かとなった。そして、電気陰性な結合や縮合環を含むヘテロ環が従来のフラン環と比較して180倍もの安定性を有していることが示された。

5 繰り返し耐久性

繰り返し耐久性についてもヘテロ環構造によって大きく変化し、電気陰性な結合や縮合環構造を有するフルギドが優れた安定性を示すことを明かとした（P F

値の比較で35倍の向上が見られた)。また、この耐久性は媒体あるいはフルギド濃度の影響を受け、PMMA薄膜中では希薄溶液中と比べ低下したが一重項酸素失活剤であるニッケルジチオフェノレート錯体の添加により改善されることが示された。

そして以上のフォトクロミズム特性評価を踏まえ、光記録媒体への応用を試み、第6および7章に示したようにディスク上での記録評価およびホログラムメモリとしての検討をおこなった。

6 光ディスク記録媒体としての評価

着色体の吸収強度が大きいオキサゾール環型フルギド**22**等を用いてディスク(フルギド濃度; 10wt%)を作成し、アルゴンレーザーにより動的記録を行った。その結果、49dBという良好な再生信号CNRが得られ、さらに可逆的に記録、再生そして消去が行なえることが今回、初めて示された。また、このような実用的な条件においてもフルギドのフォトクロミズム特性は反映され、高いモル吸光係数が良質の再生信号を得る上で必要であることがわかった。また、記録に必要とされるパワーはほぼフルギド消色反応量子収率に依存していることが明かとなり、またフルギドの光応答性の値としては $160-500\text{ mJ/cm}^2$ であることが示された。そしてその他数種のフルギドを評価し、フルギド誘導体の記録媒体(光ディスク)としてのレベルを初めて提示することができた。

7 ホログラム記録への応用

記録媒体への応用の一つの試みとして、フルギドフィルム上へのホログラム記録を行なった。そしてフルギドがホログラム性能値として、回折効率; 約1%、S/N比; 45dBを有していることを今回、新たに示した。

(総括および展望)

表に光記録媒体を目指す有機フォトクロミック材料開発の現状を本研究における成果とともに示した。第1章緒言において述べたように、フォトクロミック材料開発には2つの方向がある。1つはスピロピラン誘導体に代表される熱的に不安定な着色状態を分子集合体として安定化させる方向であり、他の1つはジアリールエテンやフルギドのように分子構造に安定性を付与させようとする試みである。本研究が開始された1986年においては、スピロベンゾチオピラン誘導体(表、上段)が光記録媒体として評価され、その記録特性値が提示されるとともに保存安定性や着消色繰り返し耐久性に解決されるべき課題があることが示された¹⁾。一方、熱安定なフォトクロミック化合物ではフルギド誘導体が知られており、その優れた保存安定性が注目されていたが、光ディスクとしての評価は為されていなかった。その後、スピロピラン誘導体では高分子液晶化²⁾や蒸着膜³⁾、LB膜⁴⁾としての評価が行なわれ、保存安定性等が改善された。また、熱安定なフォトクロミック化合物では新たにジアリールエテン誘導体が開発され、様々な分子修飾された化合物が合成され、その評価が行なわれた。そして、ほぼ同時期にフルギド誘導体の性能向上を目指した本研究が進められ、その結果は表に示したとおり、吸収スペクトル、保存安定性そして繰り返し耐久性等の改善が為され、フルギドの光記録媒体としての可能性をさらに高めることができた。そして、光ディスクとしての記録特性値の提示により、フルギド誘導体の性能レベルを新たに示すことができた。

これらの特性値の比較をここでおこなってみたい。まず吸収スペクトル特性では半導体レーザー感受性を目指して着色体吸収波長の長波長吸収化が試みられ、スピロピラン、ジアリールエテンそしてフルギドの各誘導体ともその分子構造を変化させることにより満足できる結果(780nmにおける感受性)が得られた。一方、保存安定性については開発当初は大きな課題であったが、スピロベンゾピランでは室温で4年以上、フルギド誘導体では80℃、10日以上(本研究)が

光記録媒体を目指した有機フォトリソミック材料開発の現状および本研究における成果

フォトリソミクス特性/ フォトリソミック材料	吸収スペクトル 特性	保存安定性	着色繰り返し 耐久性	光応答性 (記録、消色)	非破壊読み 出し性	記録特性
スピロピラン誘導体 スピロベンゾチオピラン (1985年)	チオピラン環の導入に より半導体レーザー感受性 (780nm)	熱安定性 に乏しい	記録によって 色素の部分的分解	80~150 mJ/cm ²	不明	CNR; 54dB以上
スピロベンゾチオピラン の高分子液晶化 (1990年) ヒドロキソ スピロベンゾピラン蒸着膜 (1989年)	半導体レーザー感受性 (780nm)	室温150日 以上	不明	350~500 mJ/cm ²	10 ³ 回	CNR; 27dB
スピロベンゾピランLB膜 (1992年)	He-Neレーザー 感受性 (633nm)	室温2年以上	10 ² 回以上	不明	不明	CNR; 55dB以上
ジアリールエテン誘導体 (1992年)	J会合体形成による 波長多重化(多重度5)	室温4年以上	10 ³ 回 (希薄溶液中)	10mJ/cm ²	10 ⁴ 回	不明
フルギド誘導体 (1983年)	半導体レーザー感受性 (780nm)	80℃、 90日以上 (希薄溶液中)	10 ³ 回 (希薄溶液中、 脱酸素条件)	不明	不明	不明
フルギド誘導体 (1983年)	He-Neレーザー 感受性 (633nm)	80℃、 1日以下 (PMMA薄膜中)	10~10 ² 回 (希薄溶液中 酸素存在下)	120~320 mJ/cm ²	不明	不明
フルギド誘導体 (1991年、 本研究)	半導体レーザー感受性 (780nm)	80℃、 10日以上 (PMMA薄膜中)	~10 ³ 回 (希薄溶液中 酸素存在下)	160~500 mJ/cm ² (動的評価)	破壊読みだし 60回以上 (動的評価)	CNR; 49dB

達成され、実用化の上での障害とはならなくなってきた。また着消色繰り返し耐久性はその評価方法がまちまちであるため（媒体の違い、光照射条件など）、比較のためには注意を要するが、表に示した値での比較では熱安定なフォトクロミック化合物（ジアリールエテンやフルギド）の方がスピロピラン誘導体よりも優れているようである。一方、光応答性は記録に必要とされるレーザ光照射エネルギー量で表した（この値が小さいほど高い消色反応性を意味する）。これらの値の比較からはLB膜化したスピロピラン誘導体をもっとも高い応答性を有し（ $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）ていることが示された。しかしながら、これらの応答性の比較では薄膜構成が異なり、かつ反応する分子数に違い（吸光度変化、吸光係数の違い）があるため厳密な比較は難しい。スピロピラン分子が 25 nsec 以下⁴⁾で消色するのに対し、フルギド分子では 5 nsec 以下⁵⁾で消色反応を生ずることが最近報告されており、薄膜構成（ディスク構造）の改善によって効率良く光吸収をおこさせことにより光応答性の改善は可能であると考えられる。次に非破壊読み出し性について述べる。通常フォトクロミック方式の記録材料では吸光度の差（反射光量の差）を検知して情報の読み出しを行なうことが多い。そのため記録および読み出しに際して同一のレーザ光を使用する場合には、その光強度にしきい値を有することが求められる。すなわち、低いエネルギー量では消色反応が進行せず、記録された情報を破壊することなく（非破壊的に）読み出すことができ、高エネルギーの光を照射した時に初めて消色反応がおこり、記録が行なわれる。このシステムに相当するのがスピロピランLB膜である。着色スピロピラン分子はもともと熱的に不安定であり、高エネルギー光照射によって生じる熱的作用によって記録（消色）がおこなわれる。低エネルギー光では会合したスピロピラン分子は光的に安定であり、消色反応は生じない。このようなしきい値特性は高分子液晶化したスピロベンゾチオピランにおいても見出だされている。これらの事実は熱的に不安定なフォトクロミック化合物を分子集合体として安定化させた場合、温度によるしきい値特性が得られやすいことを示している。一方、熱安定なフォトクロミック化合物では、ジアリールエテンおよびフルギドともポリマー中に分散した形で評価がおこなわれているが明らかなしきい値は見出だされ

ていない。本研究において示した読み出し回数（60回、動的記録評価）でも再生信号の低下が確認されており、記録された情報が部分的に破壊されていることが示された。最近、ジアリールエテン⁶⁾やフルギド⁷⁾においても読み出し安定化を目指す研究が急ピッチで進められており、その成果が待たれる。

そして、最後に記録特性値の比較ではスピロピランでは50 dBを越える特性値が得られ、フルギドでも本研究の結果からこれに匹敵する49 dBの特性値を有していることがわかった。これらの記録特性値の提示は光ディスクとしての評価結果により得られたものであり、有機フォトクロミック材料が実際に記録媒体となりうることを示したものとして大きな意義がある。

以上のフォトクロミック材料開発を概観して、課題として今後取り組むべきはスピロピラン系では繰り返し耐久性の改善であろう（ある特定の溶媒中でのみ 10^3 回程度の繰り返しが可能）。特に分子構造と光化学的安定性との関連を明らかにすることが課題解決の鍵となるものとする。また、熱安定なフォトクロミック化合物ではジアリールエテンおよびフルギドとも非破壊読み出し性を獲得することが実用化のための主なブレークスルーである。

本研究も含め、フォトクロミック材料開発は書き換え型光記録媒体を目指している。その完成のための課題はすでに示した。しかしながら、フォトクロミック材料開発にはさらなる進展が望まれる。高密度記録媒体である。フォトクロミック方式による書き換え型記録媒体の完成は、無機系記録材料（たとえば光磁気式記録）との競合を引き起こす。したがって、フォトクロミック材料の特長であるフォトンモード記録を十分に生かし、記録密度を格段に向上させることがフォトクロミックシステム（書き換え型記録）構築後の大きな目標になるものとする。

第8章 参考文献

1) S. Arakawa, H. Kondo, J. Seto, *Chem. Lett.*, **1985**, 1805.

荒川清一、瀬戸順悦、*材料技術*、**7**、7（1989）。

2) 長江 偉、シンポジウム；フォトクロミズムの現状と将来展望予稿集、

p. 32 (1990).

3) 森中 彰、第31回有機エレクトロニクス研究会資料、p. 1 (1989).

4) 日比野 純一、次世代産業基盤技術第3回光電子材料シンポジウム予稿集、
p. 165 (1992).

5) 武田 淳、日産科学振興財団研究報告書、14、245 (1991).

6) 入江正浩、高分子学会予稿集、41、2978 (1992).

7) Y. Yokoyama, T. Yamane and Y. Kurita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*,
1991, 1722.

謝辞

本研究のほとんどは、静岡大学工学部応用化学科松島良華助教授との共同研究によって行なわれたものであり、浅学の著者に6年間に渡って終始指導いただいた松島助教授に深く感謝の意を表します。また、卒業研究テーマとしてフルギド誘導体を選び粘り強く研究をすすめてくれた松島研究室の卒業生にも感謝しております。そして、著者の属するヤマハ株式会社においては本論文をまとめるにあたって、快く承諾をいただいた工学博士佐田岳夫前取締役基礎研究所所長（現ヤマハ株式会社顧問）、奥村隆俊取締役研究開発本部長には深く感謝いたします。また、今川前室長、今西室長そして直接の上司である金子明技師には本研究を進める中で、公私に渡って様々なことを教示いただき、深く尊敬と感謝の念を抱いていることを記しておきたいと思います。さらに、本研究を共に進めてきた仲間である鈴木久夫氏、石塚美津雄氏、坪井秀樹氏またディスク評価装置の作成、測定にあたって全面的な協力をいただいた近藤克文氏、増田克彦氏、鈴木利尚氏に合せて深く感謝の意を表します。

付記

学術誌発表論文

- 1 A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569(1988).
- 2 H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizuka, A. Kaneko, M. Furui and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3968(1989).
- 3 A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1262(1992).
- 4 A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2352(1992).
- 5 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、*日化*、**1992**、1071.
- 6 A. Tomoda, H. Tsuboi, A. Kaneko and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 330(1993).
- 7 友田昭彦、金子明、*材料技術*、**11**、113 (1993).
- 8 友田昭彦、坪井秀樹、金子明、松島良華、*日化*、**1993**、209.

フルギド誘導体のフォトクロミズムと
その応用に関する研究

1993年4月発行

著 者 友 田 昭 彦

印 刷 富 士 印 刷 (株)