

1B14

パラシクロファン骨格を有するラジカル散逸抑制型 HABI の合成とフォトクロミック特性

(青学大理工) ○岸本雄太、阿部二郎

【序】ヘキサアリアルビスイミダゾール (HABI) はベンゼン溶液中、紫外光照射によりトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) 2 分子へラジカル解離することで赤紫色に着色し、暗所に放置することで TPIR のラジカル再結合反応を経由し、淡黄色の HABI へ可逆的に戻るフォトクロミズムを示す¹⁾。

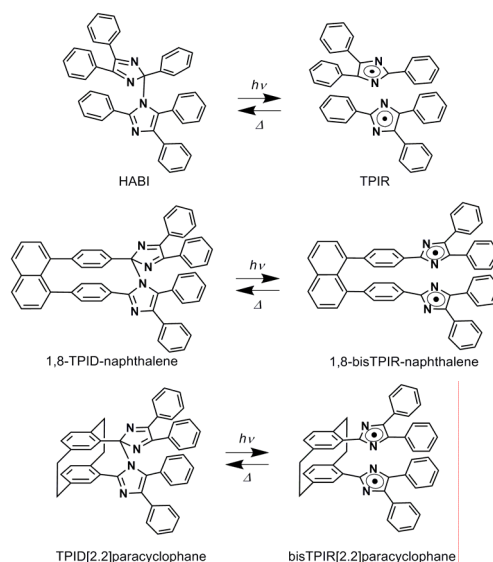
1,8-TPID-naphthalene に代表されるラジカル散逸抑制 HABI は紫外光照射により生成する TPIR を化学結合により束縛することで TPIR の散逸を抑制し、熱消色反応速度の制御が可能な HABI 誘導体である²⁻⁴⁾。

1,8-TPID-naphthalene がイミダゾール環 2 位のフェニル基パラ位をナフタレン 1 位、及び 8 位へ結合させることで TPIR の散逸を抑制しているのに対して、TPID[2.2]paracyclophane はラジカル再結合反応

に関与するイミダゾール環により近接したイミダゾール環 2 位のフェニル基オルト位、及びメタ位をエチレン鎖で架橋した [2.2]パラシクロファンとすることで TPIR の散逸を抑制している

(Scheme 1)。これにより TPID[2.2]paracyclophane は 1,8-TPID-naphthalene と比較してより強く TPIR の散逸を抑制し、熱消色反応の高速化が期待できる。熱可逆フォトクロミック化合物は数多く報告されているが、熱消色反応速度が速いものであって反応が終了するまでに数分から数秒程度の時間を有する。もし熱消色反応がミリ秒オーダーで終了するフォトクロミック化合物を開発することができたならば、光照射時のみ着色するフォトクロミックガラス等への応用が期待される。さらに、フォトクロミズムの本質は光の作用による分子構造変化であるため、このような高速熱消色反応を有するフォトクロミック化合物は物質の色のみならず性質や形状を光照射時のみ変化させる材料創製の可能性も秘めている。本研究ではラジカル散逸抑制型 HABI の熱消色反応の高速化を目指して TPID[2.2]paracyclophane を合成し、そのフォトクロミック特性の検討を行った。

【実験】TPID[2.2]paracyclophane は [2.2]パラシクロファンを出発物質として 8 ステップの反応を経由して合成した。同定は ¹H NMR 測定、単結晶 X 線構造解析により行った。HABI はイミダゾール環の結合様式の違いにより、立体異性体を生成することが確認されている⁵⁾。X 線構造解析の結果、TPID[2.2]paracyclophane は上下のイミダゾール環 2 位の炭素と 1 位の窒素間に単結合を形成した HABI 1,2'-isomer を形成していることが明らかになった (Figure 1)。



Scheme 1. Photochromism of HABI derivatives.

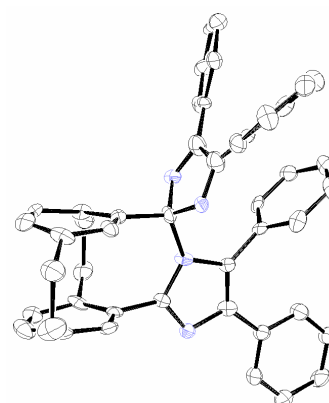


Figure 1. ORTEP drawing of TPID[2.2]paracyclophane (50% probability thermal ellipsoids).

TPID[2.2]paracyclophane のフォトクロミック特性の検討はナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により行った。測定はTPID[2.2]paracyclophane ベンゼン溶液を脱気後、アルゴン置換したものを使用して行った。

【結果と考察】TPID[2.2]paracyclophaneのベンゼン溶液に365 nm の紫外光を照射すると溶液は無色から青色に着色し、光照射を停止すると速やかに無色へと可逆的に戻るフォトクロミズを示した。

ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定の結果、パルス幅 5 ナノ秒のYAGレーザー3倍波照射後、500 nmから800 nmの可視光領域広域に新たな吸収帯が生成することを確認した。生成した吸収帯は299 Kにおいて半減期 44 msで減衰した (Figure 2)。

また、first-orderプロットが直線となったことから熱消色反応は一次反応であることが明らかとなった

(Figure 3a)。ついで、TPID[2.2]paracyclophaneの熱消色反応の詳細な検討を行うため、各温度において

求めた反応速度定数のEyringプロットから活性化パラメータを求めた。得られた活性化エンタルピー $\Delta^\ddagger H$ 、活性化エントロピー $\Delta^\ddagger S$ 、及び活性化ギブズエネルギー $\Delta^\ddagger G$ はそれぞれ $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった (Figure 3b)。本講演ではTPID[2.2]paracyclophaneのフォトクロミズムの詳細について発表する。

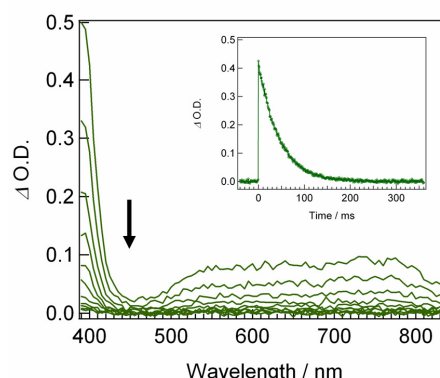


Figure 2. Time-resolved absorption spectra of bisTPID[2.2]paracyclophane in degassed benzene solution ($1.98 \times 10^{-4} \text{ M}$) at 299 K with the time interval of 20 ms. The inset is decay profile monitored at 400 nm.

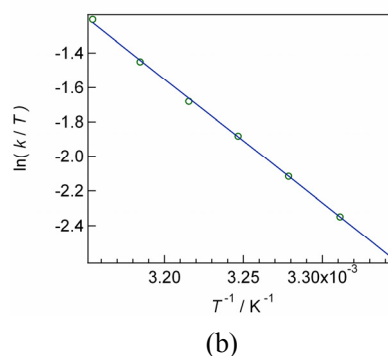
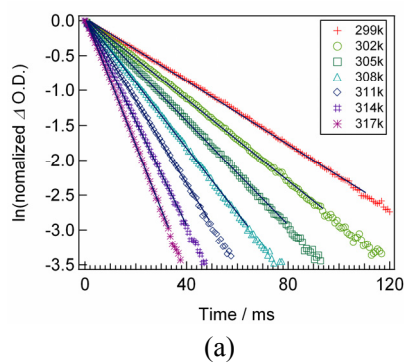


Figure 3. (a) Decay profiles of the colored species generated from TPID[2.2]paracyclophane monitored at 400 nm in degassed benzene solution ($1.98 \times 10^{-4} \text{ M}$). The measurements were performed in the temperature range from 299 K to 317 K. (b) Eyring plots for the thermal back-reaction over a temperature ranging from 299 K to 317 K.

【参考文献】

- 1) Hayashi, T.; Maeda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 565-566.
- 2) Iwahori, F.; Hatano, S.; Abe, J. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 857-863.
- 3) Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 857-863.
- 4) Research Highlights in *Nature*, **2008**, *454*, 4.
- 5) Tanino, H.; Kondo, T.; Okada, K.; Goto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1474-1480.