

## ラジカル散逸抑制型 HABI の動的挙動

(青学大理工) ○波多野さや佳・阿部二郎

【序】ヘキサアールビスイミダゾール (HABI) は、紫外光照射によって二つのイミダゾール環を結ぶ C-N 結合が均等開裂を起こし、着色種であるトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) 2 分子を生成する<sup>1)</sup>。TPIR は暗所に静置することで熱的にラジカル再結合反応が進行し、二量体である HABI に戻る (Figure 1)。また、HABI には、2 つのイミダゾール環の結合様式の違いにより複数の構造異性体の存在が確認されており、Figure 1 に示した 1,2'-isomer、および構造異性体である 1,4'-isomer がフォトクロミズムを示すことが報告されている<sup>2)</sup>。この HABI は光照射によるラジカル生成の量子収率が高く、感度も高いため、高分子感光材料のラジカル重合開始剤として利用されているが、TPIR は強い酸化力を持つ反応活性種であるため、光記録材料等の機能性材料への応用には不向きと考えられてきた。溶液中で生成した TPIR は速やかに系中に散逸してしまうが、低温結晶中では散逸が抑制されラジカル対を生成する。一方、室温結晶中ではラジカル対を形成しているラジカル間で迅速な再結合反応が進行する。つまり、紫外光照射によって生成するラジカルの系中への散逸を抑制することができれば、より迅速に再結合反応が進行するフォトクロミック系の構築が可能になることが示唆された。

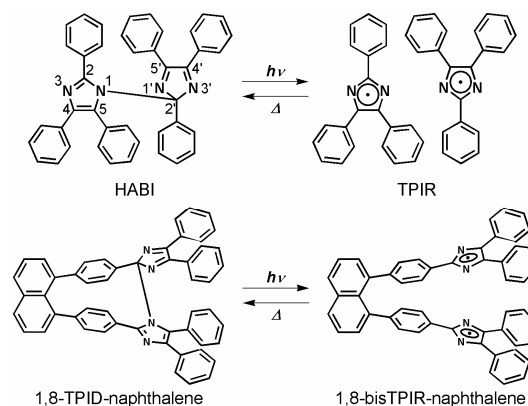


Figure 1. Photochromic reaction of HABI and 1,8-TPID-naphthalene (1,2'-isomer).

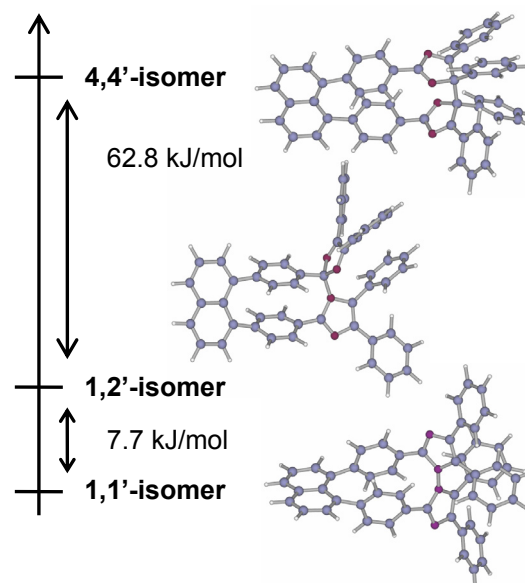
そこで我々は、TPIR の系中への散逸抑制を目的として、Figure 1 に示すナフタレン環の 1 位と 8 位それぞれに TPIR を共有結合で導入したラジカル散逸抑制型 HABI を設計し、そのフォトクロミック特性について検討を行った。従来の HABI 誘導体の光誘起ラジカルである TPIR は生成と同時に速やかに系中に拡散し、二次反応で進行する再結合過程には数分から数時間のオーダーを要する。一方、ラジカル散逸抑制型 HABI である 1,8-TPID-naphthalene では紫外光照射により 1,8-bis(TPIR)-naphthalene を生成する。各々のラジカルは共有結合によりナフタレンと結ばれているため、系中に散逸することはなく、さらに立体的に近接した位置で束縛されているため、室温溶液中では数秒以内に再結合が完了することを明らかにした<sup>3),4)</sup>。ラジカル散逸抑制型 HABI は、光照射によって生成した着色種が熱的に元の状態へ戻る T 型フォトクロミック分子であり、紫外光に反応して瞬時に発色し、光を遮ることで速やかに消色する高速フォトクロミズムを示すため、産業的用途の観点からも注目を集めている<sup>5)</sup>。1,8-TPID-naphthalene は、フォトクロミック反応を繰り返すことで光応答性が徐々に低下するが、今回は、その劣化過程のメカニズムについて構造異性体に着目して検討した。

【結果と考察】 DFT 計算によって 1,8-TPID-naphthalene の構造異性体に関する計算化学的な検討を行った結果、最も安定な異性体は、イミダゾール環の 1 位の窒素原子同士が結合した 1,1'-isomer であり、すでに結晶として得られている 1,2'-isomer とのエネルギー差は 7.7 kJ/mol であることがわかった (Figure 2)。また、計算上は 4,4'-isomer もエネルギー極小構造として得られたが、1,1'-isomer、1,2'-isomer に比べて相対エネルギーが大きく、不安定であることが示唆された。よって、1,8-TPID-naphthalene の構造異性体としては、1,2'-isomer と 1,1'-isomer が考えられる。

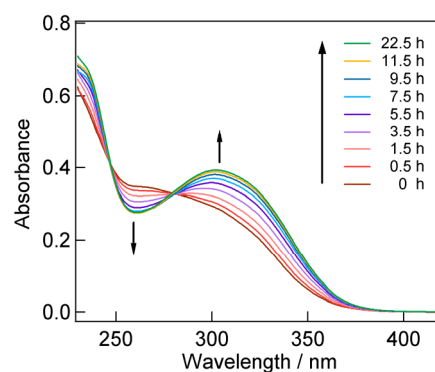
一方、脱酸素遮光条件下、1,8-TPID-naphthalene (1,2'-isomer) ベンゼン溶液の ESR スペクトルを 298 K で測定したところ、フリーラジカルに由来する  $S=1/2$  のシグナルが観測され、室温溶液状態でラジカル種が存在することを確認した。さらに、脱酸素遮光条件下において、1,8-TPID-naphthalene (1,2'-isomer) 塩化メチレン溶液の紫外可視吸収スペクトルを一定時間ごとに測定した結果を Figure 3 に示す。1,2'-isomer 溶液の紫外可視吸収スペクトルは、247 nm および 280 nm の 2 つの等吸収点を有して経時変化することがわかった。この結果から、遮光下においても 1,2'-isomer は溶液状態で徐々に他の分子種に変化することが示され、1,2'-isomer からの分子種変換は光照射、または熱的に生成するラジカル種を経由していることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) Maeda, K.; Hayashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 429-438.
- 2) Tanino, H.; Kondo, T.; Okada, K.; Goto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1474-1480.
- 3) Iwahori, F.; Hatano, S.; Abe, J. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 857-863.
- 4) Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3105-3108.
- 5) *Research Highlights in Nature*, **2008**, *454*, 4.



**Figure 2.** Energy level diagram of 1,8-TPID-naphthalene isomers. (DFT B3LYP/6-31G(d) ZPE 補正)



**Figure 3.** Time course of absorption spectra of 1,8-TPID-naphthalene (1,2'-isomer) at 298 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under Ar condition.