

4P030

## 逆配置型フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の フォトクロミック特性

(青山学院大学\*, CREST\*\*) ○利光翔太\*, 武藤克也\*, 小林洋一\*, 阿部二郎\*\*

## Photochromism of the Reversed Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex

(Aoyama Gakuin Univ.\*, CREST\*\*) ○Shota Toshimitsu\*, Katsuya Mutoh\*,  
Yoichi Kobayashi\*, Jiro Abe\*\*

【序論】新規高速フォトクロミック分子であるフェノキシルイミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**, Fig. 1a) は、光照射によって、シクロヘキサジエノン環とイミダゾール環間の C-N 結合が開裂することでビラジカル種を生成する[1]。ビラジカル種は室温において半減期 26 ナノ秒で元の消色体へと戻る高速フォトクロミズムを示す。

**PIC** における熱消色反応は、発色体が単調に減衰する一次反応であるのに対して、**PIC** のイミダゾール部位を反転させた **RPIC** (Fig. 1b) は、光照射によって生成するビラジカル種がナノ秒オーダーで *o*-キノイド種へと熱異性化し、ミリ秒を要して消色する特異なフォトクロミズムを示す

(Scheme 1)。**RPIC** は、イミダゾール環の 2 位に置換基を導入することが容易であり、これまでに 1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントラセニル基を置換した **RPIC** 誘導

体が開発されている。特に、**RPIC** に 1-ピレニル基を導入した **Py-RPIC** (Fig. 1c) は感度の向上に加え、ビラジカル種とキノイド種が明確に異なる吸収スペクトルを示すことから、**RPIC** のフォトクロミック特性を詳細に解明する上で効果的な分子系であると考えられる。本研究では、**Py-RPIC** にメトキシ基を導入した化合物 **1** (Fig. 1d) のフォトクロミック特性について検討し、ドナー性がフォトクロミック特性へ与える影響について明らかにした。

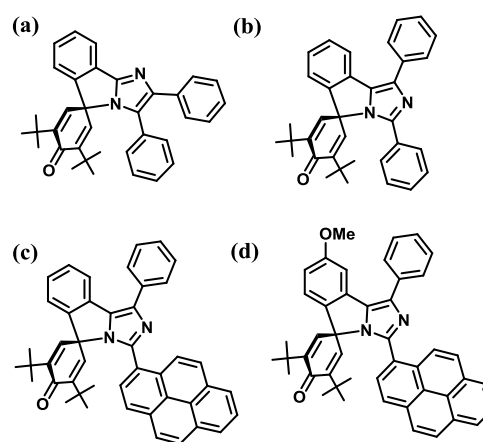
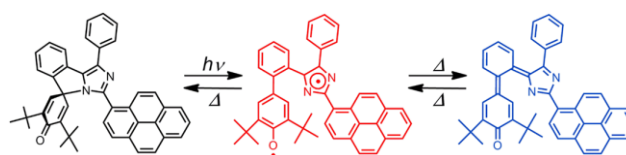


Fig. 1 Molecular structures of (a) **PIC**, (b) **RPIC**, (c) **Py-RPIC**, and (d) **1**

### Scheme 1 Photochromism of **Py-RPIC**.



【結果と考察】化合物 **1** のベンゼン溶液 ( $1.3 \times 10^{-5}$  M) を調製し、Ar バブリングにより脱気した。化合物 **1** の消色体は **Py-RPIC** とほぼ同じ吸収スペクトルであり、メトキシ基が消色体の電子状態にほとんど影響を与えていないことがわかる (Fig. 2)。化合物 **1** のベンゼン溶液に、355 nm のナノ秒パルスレーザーを励起光とした過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、**Py-RPIC** と同様に速度定数の大きく異なる 2 種類の過渡種が観測された。照射直後に生成する過渡種は吸収スペクトルの類似性から、**Py-RPIC** と同様のピラジカル種と推測され、半減期 690 ns でキノイド種へと熱異性化することがわかった (Fig. 3a)。一方、キノイド種に帰属される遅い時間スケールの吸収スペクトルは半減期 850  $\mu$ s で減衰することがわかった (Fig. 3b)。**Py-RPIC** の場合と比べて、**1** の熱消色速度はピラジカル-キノイド熱異性化反応は低速化し、キノイド種の熱消色反応は高速化されていることが明らかとなった。これらは、メトキシ基とフェノキシラジカルとの間にドナーアクセプター相互作用が生じ、ピラジカル種が相対的にキノイド種よりも安定化したためだと考えられる。

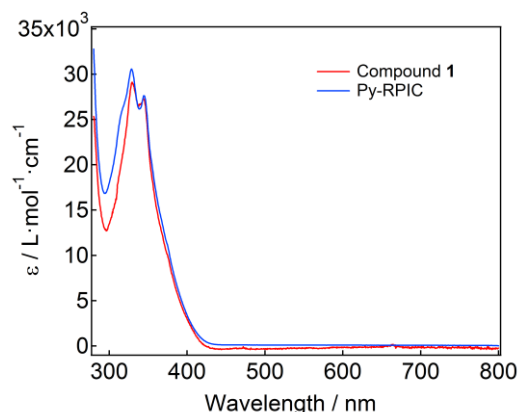


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of **Py-RPIC** and **1**.

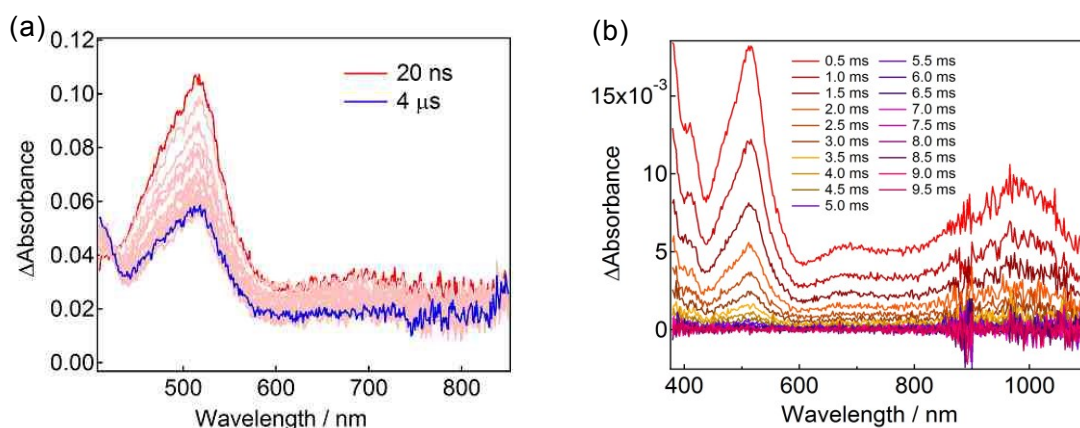


Fig. 3 Transient absorption spectra of **1** ( $1.3 \times 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex.}} = 355$  nm, pulse energy = 3 mJ) in degassed benzene (a) from 20 ns to 4  $\mu$ s with the time interval of 200 ns at room temperature, and (b) from 0.5 ms to 9.5 ms with the time interval of 0.5 ms at 298 K.

#### 【参考文献】

[1] Yamashita, H; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.