

## フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の 高速逆フォトクロミズム

(青学大理工) ○阿部二郎、武藤克也、小林洋一

## Negative Photochromism of Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes

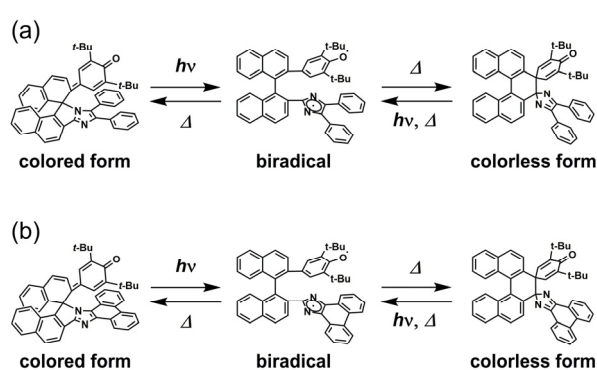
(Aoyama Gakuin Univ.) ○Jiro Abe, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi

【序】逆フォトクロミズムは、通常のフォトクロミズムとは異なり、光照射後に生成する過渡種の吸収スペクトルが、安定種の吸収スペクトルと比べて短波長シフトする現象である。通常のフォトクロミック分子では光照射により生成した着色体が励起光を吸収するため、フォトクロミック反応は物質表面近傍でのみしか起きない。一方、逆フォトクロミック分子では、可視光照射

で生成した無色体は励起光を吸収しないため、物質内部までフォトクロミック反応を起こすことができる。さらに、逆フォトクロミック分子は、可視光照射により物質の性質を可逆的にスイッチできるという利点がある。これまでに数例の逆フォトクロミック分子が報告されているが、いずれの分子でも過渡種である無色体から安定種である着色体への熱戻り反応は遅く、数分から数日を要していた。われわれは、無色体の半減期が室温で2分程度のビナフチル架橋型イミダゾール二量体を報告しているが[1,2]、今回は無色の過渡種から数秒で安定着色体に戻る高速逆フォトクロミック分子 **BN-PIC** (Scheme 1) について報告する[3]。フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**) は紫外光照射によりフェノキシラジカルとイミダゾリルラジカルを生成し、熱的に元の状態に戻るラジカル解離型フォトクロミック化合物である[4]。この化合物は開環体由来する発色状態の半減期をナノ秒から秒オーダーまで自由に調節でき、耐久性も高いことから、産業応用に向けた新規材料として注目される。**BN-PIC** は **PIC** を 1,1'-ビナフチルの 2 位と 2' 位にジフェニルイミダゾリルラジカルとフェノキシラジカルを導入した分子である。

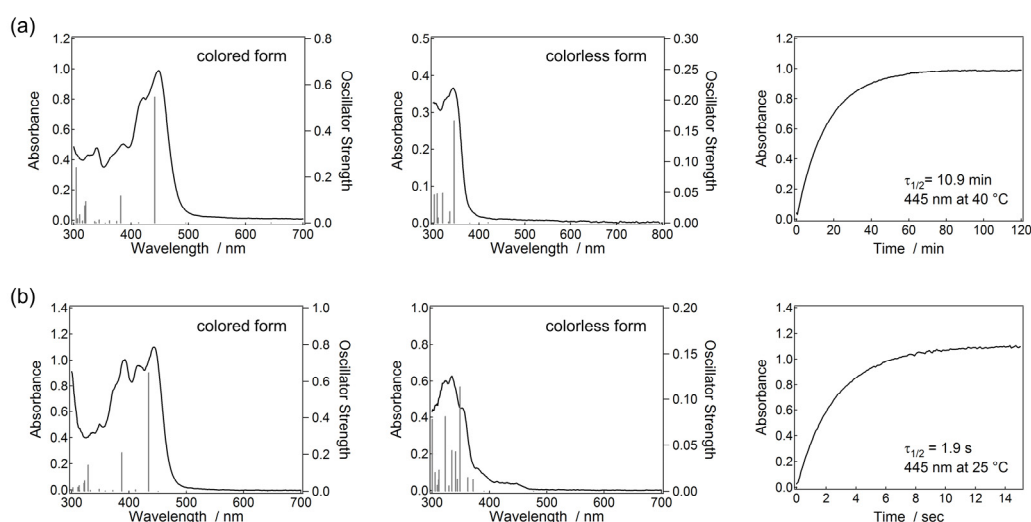
【結果・考察】**BN-PIC1** およびイミダゾリルラジカル部位にフェナントレン部位を導入した **BN-PIC2** はともに前駆体の酸化反応により特異な構造を有する着色体として得られ、それらの分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかになった。これらの化合物の溶液は黄色を呈するが、可視光照射により可逆的に無色に変化する。**BN-PIC1** の無色体は室温で安定であることから単結晶が得られ、その分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにな

Scheme 1 Photochromic reaction of (a) **BN-PIC1** and (b) **BN-PIC2**



った。それぞれの分子の着色体は 400~500 nm の波長領域に強い吸収帯を示し、無色体は 350 nm 付近の吸収極大を持つ (Figure 1)。また、無色体から着色体への熱戻り反応は一次反応に従い、無色体の半減期は **BN-PIC1** で 10.9 分 (40 °C) であったが、**BN-PIC2** で 1.9 秒 (25 °C) と大幅に高速化した。

また、着色体および無色体のナノ秒レーザーフォトリシス測定により、可視光あるいは紫外光照射により数百秒の半減期を有するビラジカルが過渡種として生成することがわかった。通常の逆フォトクロミック分子では、着色安定種と無色過渡種の二つの構造異性体が存在し、それらの二つの状態を光反応と熱反応により可逆的に異性化することで逆フォトクロミズムを示すが、**BN-PIC** は全く異なる反応機構により逆フォトクロミズムを示すことが明らかになった。すなわち、着色安定種に可視光を照射することで生成する短寿命ビラジカルは、速度論的支配反応により無色体を生成し、無色体は熱力学的支配反応により最も安定な着色体に異性化する、という 3 状態が関わる逆フォトクロミズムであることがわかった。



**Figure 1** (a) UV-visible absorption spectra of the colored form (left), the colorless form (center), and the time profile of the absorbance changes at 445 nm of the solution of the colorless form obtained by visible light irradiation (right) of **BN-PIC1** in degassed benzene ( $3.2 \times 10^{-5}$  M), and (b) those of **BN-PIC2** in degassed benzene ( $3.0 \times 10^{-5}$  M). The measurements of the time profiles were carried out at 40 °C for **BN-PIC1** and at 25 °C for **BN-PIC2**. The calculated absorption spectra (DFT MPW1PW91/6-31+G(d,p)//M052X/6-31G(d,p)) are shown by the perpendicular lines.

#### 【参考文献】

- [1] H. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164.
- [2] T. Yamaguchi, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 134.
- [3] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906.
- [4] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.