

2P034

カルボニル基をジシアノメチレン基に置換したフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の合成とフォトクロミック特性

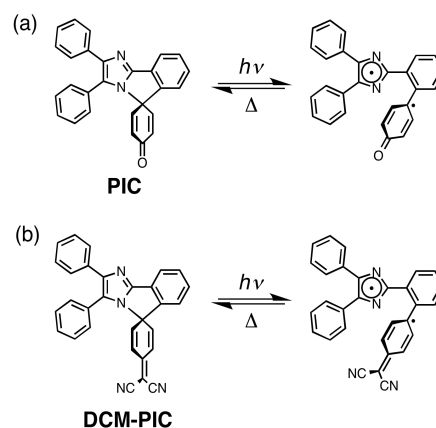
(青学大理工*, 愛媛大院理工**) ○徳永彩子*, 武藤克也*, 小林洋一*, 石橋千英**, 朝日 剛**, 阿部二郎*

Synthesis and Photochromic Properties of a Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex Substituted a Carbonyl Group with a Dicyanomethylene Group

(Aoyama Gakuin Univ.*, Ehime Univ.***) ○Ayako Tokunaga*, Mutoh Katsuya*, Yoichi Kobayashi*, Yukihide Ishibashi**, Tsuyoshi Asahi**, Jiro Abe*

【序】フェノキシルー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ルラジカルとイミダゾリルラジカルを持った開環型の過渡種を生成し、熱的に再結合する高速フォトクロミズムを示す [1-3]。PIC は合成が簡便で、分子修飾によって色調の変化や消色の時間領域をナノ秒から秒にかけて調節することができるため、基礎物性だけでなく産業応用も期待できる機能性材料として期待される。PIC のように、非等価なラジカル対を繰り返し光生成できるフォトクロミック化合物は他に報告されていなかった。そのため、新たなラジカル対を組み合わせた化合物を開発し光応答性を調べることで、ラジカル解離型フォトクロミック分子の設計範囲を拡大することができる。これまでは出発原料の分子構造を変えることで種々の誘導体合成を行っていたが、本研究では PIC を直接出発物質として用い、簡便に誘導体を合成することを目指した。本稿では、PIC のカルボニル基を強い電子吸引性基であるジシアノメチレン基に置換した分子 (DCM-PIC : Scheme 1) を合成し、その詳細な光化学特性について報告する。

【実験】活性メチレン化合物であるマロノニトリルを PIC のカルボニル基と反応させて DCM-PIC を合成し、溶液中および結晶相において種々の分光測定を行った。ナノ秒領域の過渡吸収測定では、波長 355 nm のナノ秒パルスレーザーを励起光とし、光電子増倍管とフォトダイオードアレイ検出器を用いて溶液中の過渡種の時間減衰と過渡吸収スペクトル (Fig. 1) をそれぞれ取



Scheme 1 Photochromism of (a) PIC and (b) DCM-PIC

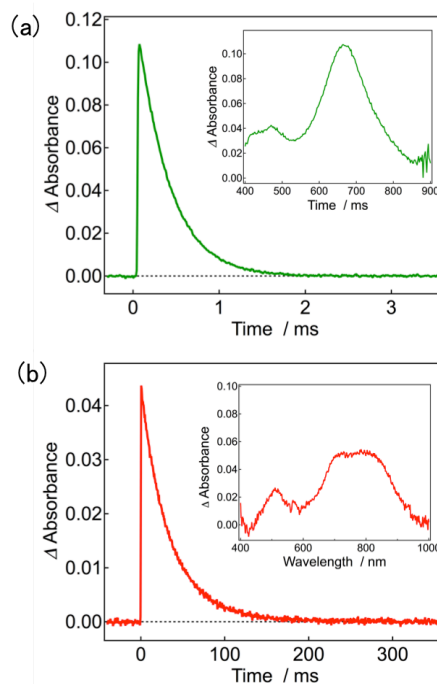


Fig. 1 Time profiles of the transient absorbance and the transient absorption spectra of (a) PIC in benzene and (b) DCM-PIC in toluene at 25°C.

得した。可視領域のフェムト秒顕微過渡吸収測定では、波長 400 nm のフェムト秒パルスレーザーを集光して励起光とし、**DCM-PIC** の単結晶および KBr 固体中での過渡吸収スペクトルを測定した。KBr 錠剤法を用いた赤外吸収スペクトル測定では、7 K で紫外光照射を行うことで過渡種の赤外吸収スペクトルを得た。また、**DCM-PIC** の粉末を用いて温度可変電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル測定を行った。

【結果・考察】**DCM-PIC** は溶液中で紫外光照射のみならず 450 nm の可視光照射でもフォトクロミック反応を起こし、原料の **PIC** とは形状の異なった幅広い吸収帯をもつ着色体を生成した。過渡種の半減期は室温で 25 μs と、**PIC** と比べて 100 倍長寿命化していた。また、**DCM-PIC** は溶液中と固体中では過渡吸収スペクトルの形状が異なっていた。これは溶液中では過渡種はビラジカル型とキノイド型の両方の構造で存在するが、固体中では分子内回転が制限されることによりキノイド型過渡種の生成が抑制され、ビラジカル型として存在するためと推測される。赤外吸収分光測定では、紫外光照射前後の差スペクトルにおける吸光度の増加分が開環体、減少分が閉環体の吸収を表している。KBr 固体中の開環体を一重項ビラジカルとし DFT 計算で赤外吸収スペクトルを予測した結果、実測のスペクトルと良い一致が見られた (**Fig. 2**)。また、微粉末結晶の温度可変 ESR 測定では三重項状態に典型的な無秩序配向スペクトルが得られた。温度の低下に伴って ESR 強度が減少したことから、過渡種のビラジカルは低温では電子スピン間の反強磁性相互作用によって基底一重項状態であることが判明した。これらのことから、結晶・固体中では溶液中と異なり、過渡種のほとんどがビラジカル (**Fig. 3**) で存在することが明らかになった。

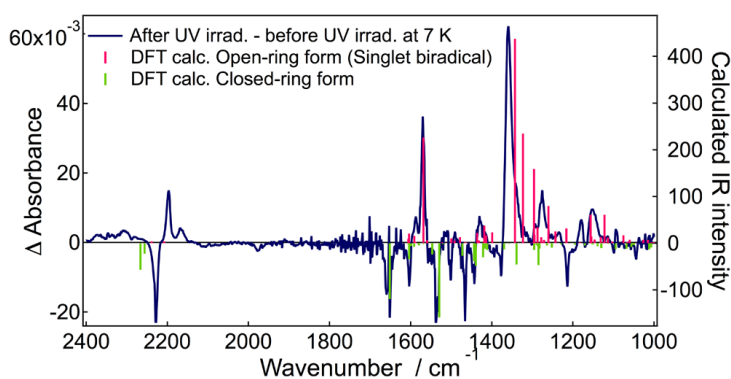


Fig. 2 Differential spectrum generated by subtracting the spectrum before UV irradiation from that after UV irradiation. The theoretical spectrum for the singlet biradical open-ring form (red), and the closed-ring form (green) calculated by the DFT method (M052X/6-31G(d)).

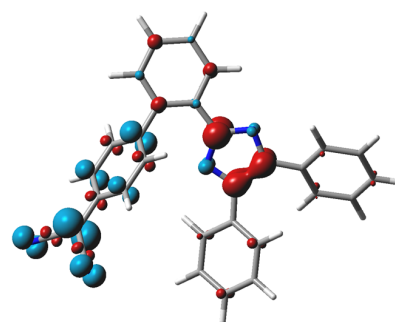


Fig. 3 Spin density isosurfaces for the singlet biradical state of the open-ring form of **DCM-PIC** calculated by the DFT broken symmetry method (UM052X/6-31G(d)).

【参考文献】

- [1] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.
- [2] T. Ikezawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2465.
- [3] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906.