

2P023

逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型 イミダゾール二量体の色調制御

青学大理工

○米谷 彩, 武藤克也, 阿部二郎

Color control of negative photochromic binaphthyl-bridged imidazole dimers

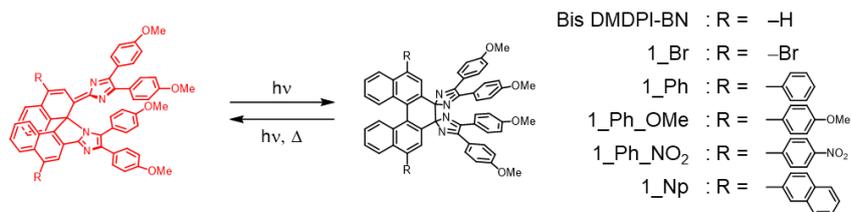
○Aya Kometani, Katsuya Mutoh, Jiro Abe

Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

【Abstract】 The negative photochromism is observed with several photochromic molecules where the absorption spectrum of the compound after irradiation is blue-shifted relative to that before irradiation. The advantages of negative photochromism are switching ability with visible light and deep penetration at the inside of the materials, because the color would fade upon visible light irradiation and it makes the excitation light reaches deeply inside. Therefore, negative photochromism has been paid much attention. We reported that 1,1'-binaphthyl bridged-imidazole dimer shows negative photochromism^[1]. The thermally stable colored species isomerizes to the colorless species from red-colored species upon exposure to visible light and thermally returns to the original colored species within 20 min at room temperature. Herein, we will report the molecular design of 1,1'-binaphthyl bridged imidazole dimers aiming at the control of the color and thermal back speed of the colored isomers.

【序】 熱的に安定な着色体に可視光を照射することで消色体に異性化し、熱または光照射によって再び元の着色体に戻る現象を逆フォトクロミズムという。通常のフォトクロミズムとは異なり、逆フォトクロミズムは光反応によって生成する化合物が消色体であるため、深部まで光反応が進行するという利点を有している。先行研究により、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体 (bisDMDPI-BN) は赤色を呈する着色体が熱的に安定であり、可視光を照射することで消色体に異性化することが報告されているが、着色体の色調や消色体の熱戻り速度の制御は行われていない。本研究ではビナフチル架橋型イミダゾール二量体のビナフチル部位に置換基を導入することにより着色体の色調と消色体の熱戻り速度について検討を行った。

Scheme. 1 Molecular structures of binaphthyl-bridged imidazole dimers.



【方法】 5種類の誘導体を合成し、分光測定を行った。測定には脱気したベンゼン溶液を用いた。各誘導体の着色体の紫外可視吸収スペクトル測定、及び着色体に可視光（400-700 nm）を照射することで得られる過渡吸収スペクトル測定を行った。

【結果・考察】 各誘導体の着色体の紫外可視吸収スペクトル測定の結果より、置換基を導入することで極大吸収波長が変化することが明らかになった。

bisDMDPI-BN、1_Ph、2_Npの3種類の誘導体を比較すると芳香環を増やすことで極大吸収波長が長波長シフトした (Fig. 1)。したがって、 π 共役を拡張させることにより、極大吸収波長が長波長シフトすることが示唆された。また、可視光を照射し、消色体の熱戻り反応について検討した。Fig. 2a に 1_Br の過渡吸収スペクトルを示す。等吸収点を有することから消色体から着色体への異性化過程を表しているということが明らかになった。等吸収点はすべての誘導体の過渡吸収スペクトルで確認できた。フェニル基を有する誘導体である 1_Ph、1_Ph_OMe、1_Ph_NO₂ の吸光度の回復 (Fig. 2b) から算出した着色体への熱戻り速度を比較すると、1_Ph に対して 1_Ph_OMe の熱戻り速度は速くなったが、1_Ph_NO₂ は遅くなった。この結果より、ドナー性の高い置換基を導入することで熱戻り反応は加速し、アクセプター性の高い置換基を導入することで減速することが示唆された。

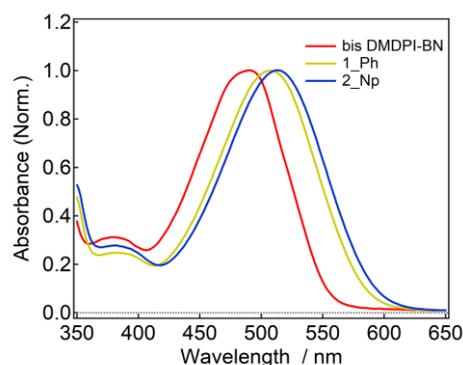


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of colored species of bisDMDPI-BN, 1_Ph and 2_Np at 298 K.

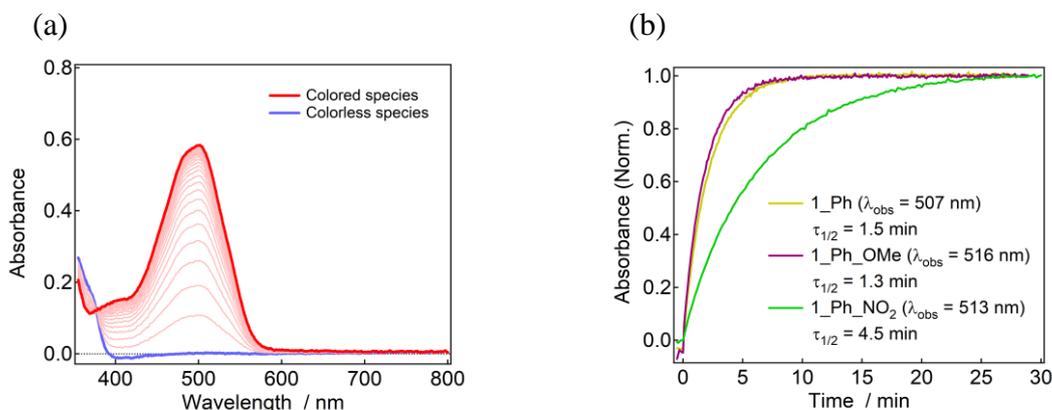


Fig. 2 (a) Transient absorption spectra of 1_Br, and (b) time profiles of the transient absorbance of 1_Ph, 1_Ph_OMe and 1_Ph_NO₂ excited with visible light (400-700 nm) at 298 K in benzene.

【参考文献】

[1] S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3164 (2013).