

高速フotokロミズムを示す新規ヘキサアリアルビスイミダゾール

Novel fast photochromic molecules based on hexaarylbisimidazoles

青山学院大学理工学部 准教授 阿部 二郎
JIRO ABE (Associate Professor)

助教 木本 篤志
ATSUSHI KIMOTO (Assistant Professor)

School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

1. はじめに

近年、物質の光学特性、電気特性、磁気特性、形状などを光によって可逆的に制御する研究が活発に進められている¹⁻⁸⁾。光によって物質の色が可逆的に変化する現象は、フotokロミズムとして知られているが^{9,10)}、自然界ではフotokロミック分子は様々な機能の発現を調節する光スイッチとして重要な役割を担っている。例えば、視覚を司っている光受容色素タンパク質であるロドプシン中のレチナルを代表として、フotokロミック分子を巧みに利用しているが、人類も様々な用途を模索してきた。しかし、このような可逆的なスイッチとして展開する際には、フotokロミズム反応の高速化が要求されている。

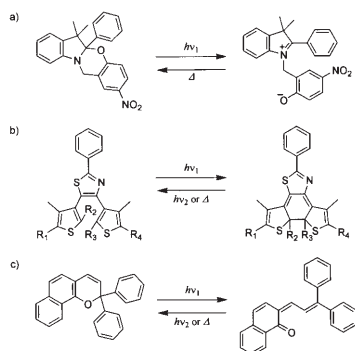


図1 高速フotokロミズムを示す分子：
a) オキサジン誘導体 b) 4,5-ジチエニルチアゾール誘導体 c) ナフトピラン誘導体

高速な熱消色反応を示すフotokロミック分子は、今までにも数多くの化合物が報告されている(図1)。最近では、室温アセトニトリル溶液中の発色体の半減期が22ナノ秒という超高速消色反応を示すオキサジン誘導体が報告されているが¹¹⁾、これ程までに発色体の寿命が短い場合、光定常状態において発色体は、十分に蓄積されずその発色

を目視で確認することは困難である。また、河合らは20℃のメタノール溶液中の発色体の半減期が、5.4秒の4,5-ジチエニルチアゾールを報告している¹²⁾。

このような高速フotokロミック反応を示す化合物はフotokロミックレンズに応用され、実際に調光サングラスとして製品化されている。代表的なものとして、米国を代表するガラスメーカーであるPPG Industries社と世界最大の眼鏡レンズメーカーEssilor International社(仏)の合弁会社であるTransitions Optical社が上市したTransitionsプラスチックレンズが有名である。ここで使われているフotokロミック分子の多くはナフトピラン誘導体であり¹³⁾、発色状態から完全に無色に戻るまでには室温で数分程度の時間を要し、注意書きには次のような記載がなされていることが多い。「濃くなった状態から淡く戻るまで時間がかかります。バイクや車の場合、トンネル内や屋内の駐車場などの暗い場所や、夕暮れ時の運転には不適合であり、場合によっては大変危険です。装着環境(気温・天候・紫外線量)の条件の違いによって、濃度変化および色調変化が異なります。」すなわち、現在製品として販売されている一部のフotokロミックレンズは、発色状態から消色するまでに時間を要し、急に暗い環境に移動した場合には視界が悪くなり危険であるという致命的ともいえる欠点を抱えている。さらに、発色濃度や消色速度が気温の影響を強く受けることも問題である。冬の外気温と真夏の猛暑日では30℃程度の温度差があるが、一般に低温下では消色速度が遅くなることで光定常状態の発色濃度が高くなり、一方高温下では逆に低い発色濃度しか得られない。従って、市販されている一部のフotokロミックレンズは、白銀のゲレンデでは発色濃度は高いものの、木陰に入ってもなかなか消色せず、逆に35℃を越す真夏の猛暑日には、消色速度は速いものの、所詮は淡くしか発色しない。すなわち、発色濃度を

高くすること、消色速度を速くすることは互いにトレード・オフの関係になっており、両者をともに満足する高速フォトクロミック分子を作り出すことは困難であると考えられてきた。

2. ヘキサアリールビスイミダゾール

ヘキサアリールビスイミダゾール (HABI) は1960年に、お茶の水女子大学の林太郎、前田候子らが化学発光の研究中に偶然発見した純国産のラジカル解離型フォトクロミック化合物であり、特異な光発色機能は、当時、世界的に注目され多くの研究が行われた¹⁴⁾。淡黄色のHABIは溶液・結晶のいずれの状態においても紫外光照射により、二つのイミダゾール環を結ぶC-N結合が均等解裂し、発色体である赤紫色のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) を生成するフォトクロミズムを示す(図2)。TPIRからHABIへの戻り(ラジカル再結合)反応は熱反応であり、光照射により促進されることはないの、ジアリールエテンのように光照射により元に戻るP型ではなく、熱的に元に戻る典型的なT型フォトクロミック分子といえる。紫外光照射により生成したTPIRはフリーラジカルとして媒体中に散逸してしまうが、低温凍結溶液、結晶、あるいは高分子中に希釈されたHABIに紫外光照射すると、空間的に無秩序に配向した三重項状態のESRスペクトルを示すことから、ラジカルの拡散が抑制された反応場では、ラジカル対を形成することが知られている。低温下でHABIの結晶に紫外光を照射することで生成するラジカル対の分子構造は単結晶X線構造解析によって明らかにされている^{15,16)}。

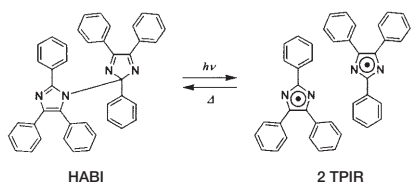


図2 HABIのフォトクロミズム

また、フェムト秒過渡吸収分光測定から、HABIは他のフォトクロミック化合物では類を見ない超高速発色反応を示し、光励起後80フェムト秒の時定数で発色体を生成することが明らかにされている¹⁷⁾。このような超高速光反応は、消色体の励起状態が結合解離反応に特有な活性化エネルギー障壁の存在しない単調減少型ポテンシャルエネルギー曲面で特徴付けられることを示唆しており、2 Kという極低温下の凍結溶液や結晶状態でも発色反応を示す。すなわち、温度環境の影響を全く受けない光応答分子システムの信

号入力ユニットとして、機能させることができる。また、TPIRの二量化反応の活性化エネルギーをさらに小さくできれば、ラジカル再結合過程である消色反応も高速化され、光照射時にのみ発色し、光照射を停止すると速やかに消色する「高速フォトクロミック分子」の創製が可能となる。本稿では、我々が、実用的なフォトクロミック分子の開発を目指して取り組んできた研究戦略について、概略を紹介する。

3. 第一世代高速発消色HABI

我々は発色体であるTPIRの散逸を抑制し、高速フォトクロミズムを実現することを目的として、図3に示す新規HABI誘導体**1** (1,8-bisTPI-naphthalene)を開発した¹⁸⁾。**1**は紫外光照射により、無色から緑色に発色するフォトクロミズムを示す。単結晶X線構造解析によって得られた分子構造を図4に示す。従来のHABI誘導体と同様に、二つのイミダゾール環の間にはC-N結合 (1.494 Å) が形成されている。このラジカル散逸抑制型HABIでは、二つのTPIRがナフタレンの1位と8位に架橋されることで、TPIRの媒体中への散逸を抑制し、ラジカル再結合反応の迅速化と繰り返し特性の向上を図っている。HABIから生成するTPIRは、散逸ラジカルとして媒体中に拡散し、半減期がラジカル濃度に依存する二次反応でラジカル二量化反応が進行するのに対して、**1**の発色体である**1R** (1,8-bisTPIR-naphthalene)のラジカル二量化反応は一次反応に従う。図5aには253 Kで紫外光照射後に生成する**1R**の時間分解吸収スペクトルを示す。従来のラジカル散逸型HABIと比較して、消色反応速度は大幅に増大し、室温ベンゼン溶液における着色体の半減期を730ミリ秒に短縮することができた。また、ベンゼン中の消色反応の速度論的考察から、活性化エンタルピー $-\Delta H^\ddagger$ と活性化エントロピー $-\Delta S^\ddagger$ は、それぞれ44.5 kJ \cdot mol⁻¹、-96.2 J \cdot K⁻¹ \cdot mol⁻¹と求められた¹⁹⁾。

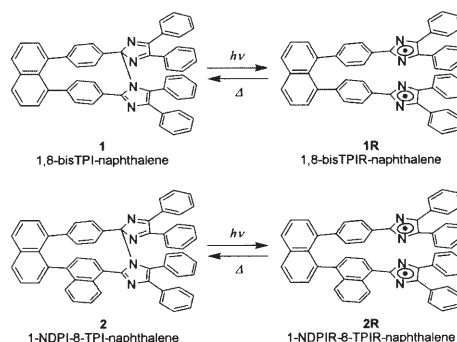


図3 ナフタレンをリンカーとした第一世代高速発消色HABI

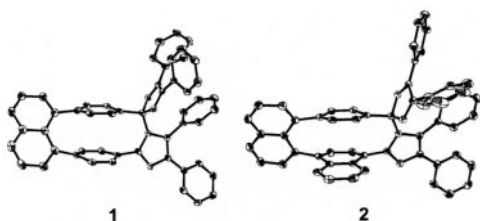


図4 単結晶X線構造解析によって得られた1と2の分子構造

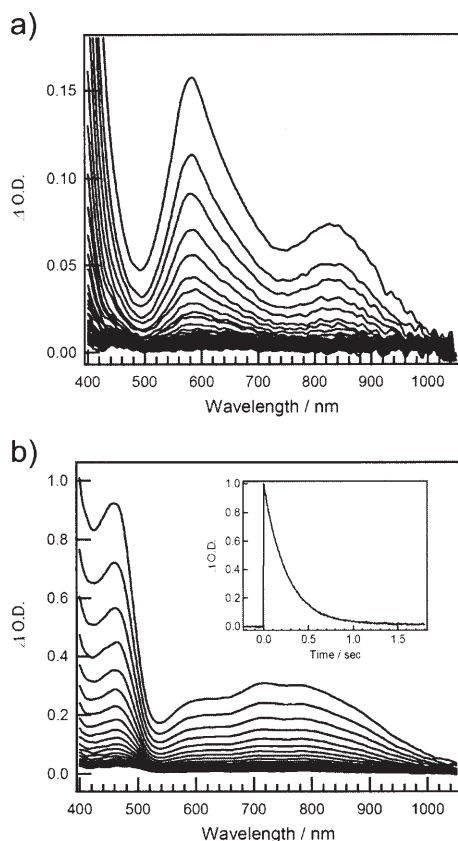


図5 365 nmの紫外光照射後、トルエン中における過渡吸収スペクトル変化：a) 1 (濃度： 1.1×10^{-4} M、温度：253 K、測定間隔：5秒)、b) 2 (濃度： 1.2×10^{-4} M、温度：253 K、測定間隔：3秒)

一方、ナフタレンの1位と8位が、それぞれ異なる芳香環である化合物は、異なる電子状態を有する2種類のTPPIRからなるイミダゾールヘテロ二量体の生成を意味する²⁰⁾。従来のラジカル散逸型HABIでは、イミダゾールヘテロ二量体の光解離反応によって結合の組み換えが起こり、ホモ二量体との混合物になってしまうが²¹⁾、図3、4に示すHABI誘導体**2** (1-NDPI-8-TPI-naphthalene) ではフォトクロミック反応を繰り返してもヘテロ二量体が維持されることになる。さらに、それぞれのラジカルが異なる波長領域の光を吸収するヘテロ二量体を構築することで、発色体の吸収帯をコントロールして様々な色の発色状態を実現することが可能となる。図5bに紫外光照射後の時間分解吸収スペクトルを示す。400 nmから1000 nmに及ぶ幅広い吸収

帯を有するが、530 nm付近の吸光度が若干小さいために、この領域の光の透過性が高くなり発色状態は緑色に見える。また、図5b内に、室温ベンゼン溶液のナノ秒過渡吸収分光測定 (励起光波長:355 nm) によって得られた発色体の吸光度減衰過程を示す。**2R** (1-NDPIR-8-TPPIR-naphthalene) の消色反応速度は、**1R**と比較して大幅に増大し、室温トルエン溶液および室温ベンゼン溶液における着色体の半減期は、それぞれ260ミリ秒、179ミリ秒に短縮された。これは、**1R**と比較して、**2R**の構造的な自由度が小さいことに起因していると考えている。**2R**ベンゼン溶液の消色反応の ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、それぞれ $50.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-63.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と求められた。**1R**と比較して ΔS^\ddagger は約66%に減少しており、これが活性化自由エネルギー $\Delta G^\ddagger (= \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ の減少を招いていることがわかった。実際、**1R**の室温での消色反応の ΔG^\ddagger が $73.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるのに対して、**2R**では $69.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。すなわち、**1R**の方が小さな ΔH^\ddagger を有しているにも関わらず、エントロピー項を考慮した ΔG^\ddagger では**2R**の方が小さな値になり、消色反応速度が増大していることがわかった。このように、ラジカル散逸抑制型HABIの消色反応はエントロピー項の影響を強く受けるという点においても興味深い反応系である。**2**の溶液にUV-LEDの365 nmの紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを観測することができる²²⁻²⁴⁾。その理由としては、高速フォトクロミック分子に要求される理想的な光反応量子収率と消色反応速度が実現されていることがあげられる。**2**の励起状態は前期解離型ポテンシャルで特徴付けられることより、ほぼ**1**に近い光反応量子収率を有するものと考えられる。さらに、発色体の半減期が数百ミリ秒という適度な速さであるために、光定常状態では適量の発色体が生成して鮮やかに発色することに加えて、光を遮ると瞬時に消色する理想的な高速フォトクロミズムを示す。このように、高い発色濃度と高速な消色反応速度を併せ持つ高速フォトクロミック分子はこれまでに類を見ず、これまでのT型フォトクロミック分子の概念を覆すものである。

4. 第二世代高速発消色HABI

フォトクロミック材料を実時間ホログラフィのような光学素子へ応用するためには熱消色反応が数百ミリ秒以内に完了することが好ましく、ラジカル散逸抑制型HABIの熱消色

反応のさらなる高速化が望まれる。また、高速化だけではなく実用に供するためには、高分子マトリックス中などの薄膜状態において、可逆的かつ繰り返し耐久性を有することが要求される。そこで我々は、ラジカル散逸抑制型HABIの熱消色反応速度の高速化を目指し、TPIRの散逸を抑制する新たなリンカー部位として、[2.2]パラシクロファン骨格を採用した新規ラジカル散逸抑制型HABI **3** (*pseudogem-bisDPI*[2.2]PC)を設計、合成し、そのフォトクロミック特性の検討を行った(図6)²⁵⁾。単結晶X線構造解析によって得られた分子構造を図7に示す。従来のHABI誘導体と同様に、二つのイミダゾール環の間にはC-N結合(1.488 Å)が形成されている。**3**はベンゼン溶液中、紫外光を照射すると、無色から青色へと可逆的に変化するフォトクロミズムを示した。図8aに紫外光照射後の時間分解吸収スペクトルを示す。500 nmから1000 nmに及ぶ幅広い吸収帯を有し、発色状態は青色に見える。第一世代高速発消色HABIと同様に、**3R** (*pseudogem-bisDPIR*[2.2]PC)の熱消色反応は迅速に進行するため、フォトクロミズムを目視で確認すると、光が照射されている部分でのみ着色する様子を観察することができた。**3**のベンゼン溶液を用いてナノ秒過渡吸収分光測定を行った結果、熱消色反応は1次反応であり、298 Kにおける着色体の半減期は、33ミリ秒と非常に高速であることが明らかになった(図8b)。さらに詳細なフォトクロミック特性の検討を行うため、Eyringプロットより活性化パラメータを求めた結果、**3R**ベンゼン溶液の消色反応の ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、それぞれ59.8 kJ \cdot mol⁻¹、-19.1 J \cdot K⁻¹ \cdot mol⁻¹と求められた。得られた活性化パラメータを第一世代ラジカル散逸抑制型HABIと比較すると、活性化エントロピーの絶対値の大幅な減少が確認された。これはTPIRの散逸を抑制するリンカー部位を[2.2]パラシクロファン骨格としたことで、TPIRの散逸がより強く抑制され、ラジカル解離-再結合の過程における分子の構造変化が、減少したためであると言える。

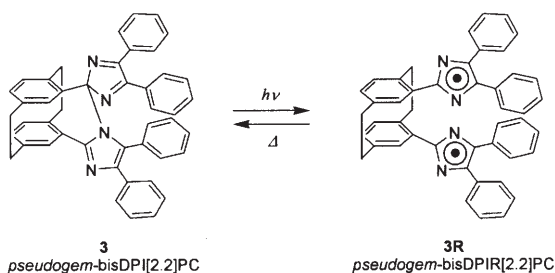


図6 シクロファンをリンカーとした第二世代高速発消色HABI

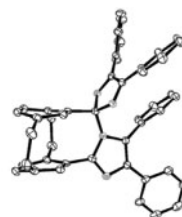


図7 単結晶X線構造解析によって得られた**3**の分子構造

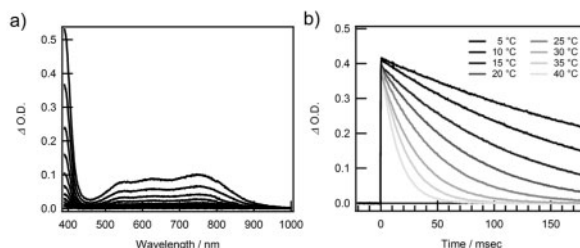


図8 **3**のa) 365 nmの紫外光照射後、トルエン中における過渡吸収スペクトル変化(濃度: 2.1×10^{-4} M、温度: 298 K、測定間隔: 20ミリ秒)、b) 各温度における400 nmの吸光度減衰過程(濃度: 1.5×10^{-4} M)

フォトクロミック化合物を機能性材料へ応用することを目指した場合、フォトクロミズムが固体状態においても発現され、かつ高い繰り返し耐久性を有していることが望ましい。**3**を高分子マトリックス中に分散させたフィルムを作製し、紫外光を照射したところ、溶液状態と同じように可逆的に無色から青色へ着色するフォトクロミズムを示した。ナノ秒過渡吸収分光測定の結果、ホスト高分子の種類に関わらず、熱消色反応は1秒程度で収束することが明らかとなった。中でもポリメタクリル酸メチル(PMMA)をホスト高分子とした場合では、高い繰り返し耐久性を示し、パルスレーザー(パルス幅:5 nsec、出力:4 mJ/pulse)を1万ショット照射した後においても、発色体の吸光度の顕著な減少は確認できなかった(図9)。また、**3**は室温において安定なアモルファス状態を形成し、かつ溶液状態と同様にフォトクロミズムを示した。アモルファス膜では、HABIを高分子中に分散させた場合と比較して、単位体積あたりのHABIの比率が圧倒的に高い。このため、アモルファス膜ではフォトクロミズムに伴う物性変化のコントラストを高めることが可能であり、ホログラフィ等への応用を目指した場合、HABIアモルファス膜は非常に有効な手法である。これらの結果から、**3**は調光材料や実時間ホログラフィへの応用が十分に期待できる実用的フォトクロミック化合物であると言える。そして、2009年4月にこの化合物は、『高速発消色フォトクロミック材料』として、関東化学株式会社より発売されるので(*pseudogem-bisDPI*[2.2]PC)、実際に手にとってみて新たな機能開拓をして頂きたい。

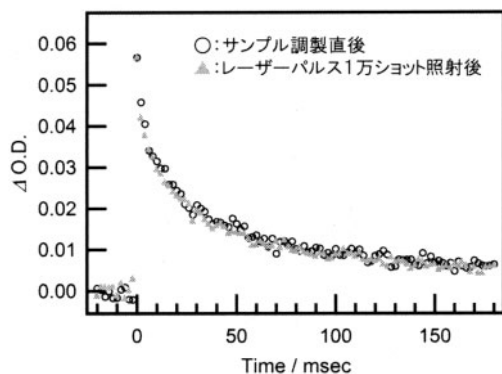


図9 3をPMMAにドーブした薄膜のレーザーパルス照射前後の400 nmの吸光度減衰

5. 終わりに

我々は、ラジカル解離型フォトクロミズムを示すHABIにラジカル散逸抑制機能を組み込んだ新世代HABIを開発し、従来のラジカル散逸型では不可能だった高速消色反応を実現することに初めて成功した。HABIは、日本で最初に合成開発されたフォトクロミック分子であるにも関わらず、残念ながらその長所が国内では見過ごされ、他国(主に米国)にて高感度光ラジカル重合開始剤として実用化された経緯がある。中でもデュポン社のDyluxは、HABIの光ラジカル発生機能に注目し、改良研究を重ねた末、ついには製品化に成功したもので、デュポン社の光重合開始剤の基礎となったことは有名な話である。HABIのフォトクロミズムが発見されて以来、様々な改良研究が行われてきたものの、ラジカルの拡散を抑えた分子が開発されることはなかった。今回開発に成功したラジカル散逸抑制型HABIは、これまでのHABIの歴史を大きく塗り替えるものである。製品化という応用展開に関して他国に先を越された日本発のフォトクロミック分子に、半世紀の時を超えて再び新たな息吹が吹き込まれ、フォトクロミズムの色変化を有効に活用することに成功したといえる。今後は、発色体の安定性や高分子マトリクス中のフォトクロミック特性、色調のバリエーションなどに関して、検討を重ねていかなければならないが、フォトクロミックレンズやスマートウィンドウに代表される色調変化を利用した光機能性分子として実用材料に供されることを願っている。

本研究は、文部科学省科学研究費特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」により行われたものであり、助成に深く感謝致します。

引用文献

- 1) T. Kawai, Y. Nakashima, M. Irie, *Adv. Mater.*, **17**, 309 (2005).
- 2) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature (London)*, **420**, 759 (2002).
- 3) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195 (2000).
- 4) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature (London)*, **425**, 145 (2003).
- 5) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).
- 6) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature (London)*, **446**, 778 (2007).
- 7) B. L. Feringa, *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2001).
- 8) A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.*, **10**, 1519 (1998).
- 9) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum Press: New York, (1999).
- 10) H. Duerr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam, (2003).
- 11) M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo, *Org. Lett.*, **7**, 1109 (2005).
- 12) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Kawai, *Chem. Mater.*, **19**, 3479 (2007).
- 13) S. Jockusch, N. J. Turro, F. R. Blackburn, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9236 (2002).
- 14) T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960).
- 15) M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8106 (1999).
- 16) J. Abe, T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M. M. Matsushita, T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 580 (2001).
- 17) Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 228 (2007).
- 18) F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 857 (2007).
- 19) S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6098 (2008).
- 20) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105 (2008).
- 21) A. Kimoto, S. Niitsu, F. Iwahori, J. Abe, *New J. Chem.*, *in press*.
- 22) Supporting information of Ref. 20.
- 23) *Nature (London)*, **454**, 4 (2008).
- 24) *C&EN*, **86**, 24 (2008).
- 25) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, *in press*.