

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-172843

(P2014-172843A)

(43) 公開日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 233/64 (2006.01)	C07D 233/64	I O I
C09K 9/02 (2006.01)	C07D 233/64	C S P
	C09K 9/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2013-45799 (P2013-45799)	(71) 出願人	508353271 阿部 二期 神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番13号
(22) 出願日	平成25年3月7日(2013.3.7)	(71) 出願人	391007507 伊藤光学工業株式会社 愛知県蒲郡市宮成町3番19号
		(74) 代理人	100076473 弁理士 飯田 昭夫
		(74) 代理人	100112900 弁理士 江間 路子
		(74) 代理人	100136995 弁理士 上田 千織
		(74) 代理人	100163164 弁理士 安藤 敏之

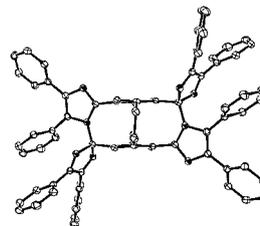
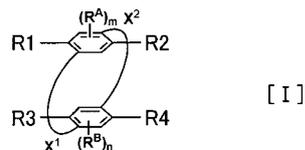
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラシクロファン骨格化合物及びフォトクロミック化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発色の色調、濃度の精密制御を可能とし、分子設計と合成の自由度を高めて、多様な構造の化合物を合成することが可能となる、パラシクロファン骨格化合物の提供。

【解決手段】 2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有して、下記一般式で表されるパラシクロファン骨格化合物。



(ただし、R1、R2、R3、R4：少なくとも1個が特定のイミダゾリル基で残りがホルミル基、架橋基X¹、X²：原子数2～4の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエテル鎖など、置換基R^A、R^B、R^C、R^D：官能基又は官能基置換アルキル基、又は非置換アルキル基、m、n：0、1又は2、o、p：0～5の整数

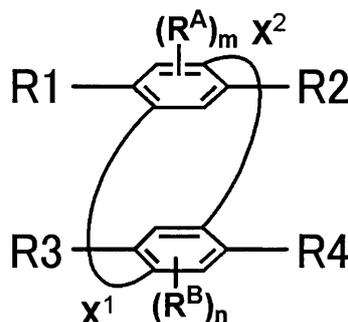
【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有して、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とするパラシクロファン骨格化合物。

【化 1】



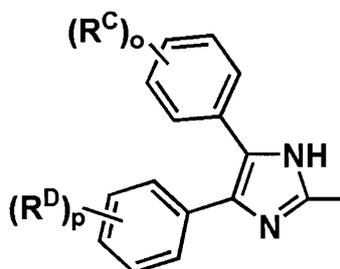
[I]

10

(ただし、R 1、R 2、R 3、R 4：少なくとも 1 個が下記一般式 (II) で表されるイミダゾリル基で残りがホルミル基、架橋基 X 1、X 2：原子数 2 ~ 4 の炭素鎖 (アルキレン)、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、置換基 R A、R B、R C、R D：官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、m、n：0、1又は 2、o、p：0 ~ 5 の整数。なお、前記置換基 R C、R D およびそれらの置換数 o、p は、前記各イミダゾリル基間相互で独立しており、同一とは限らない。以下同じ。)

20

【化 2】



[II]

30

【請求項 2】

前記パラシクロファン骨格が、架橋基 X 1 および X 2 がともに原子数 2 の炭素鎖とされた [2.2] パラシクロファンであることを特徴とする請求項 1 記載のパラシクロファン骨格化合物。

【請求項 3】

前記 R A、R B、R C、R D が、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の官能基群から選択されるいずれか、または、それらの官能基を有する炭素数 1 ~ 20 の置換アルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 の非置換アルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のパラシクロファン骨格化合物。

40

【請求項 4】

前記ベンゼン環の架橋基結合位に対する 4 個のオルト位水素のいずれか少なくとも同一側の 2 個が前記イミダゾリル基で置換されていることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のパラシクロファン骨格化合物。

【請求項 5】

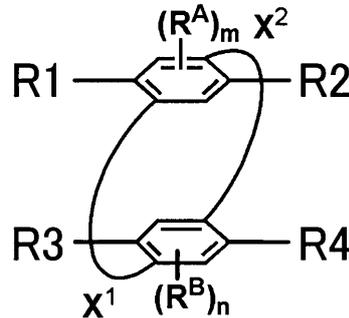
前記パラシクロファン骨格化合物が、4,7,12,15-テトラキス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル) [2.2] パラシクロファンであることを特徴とする請求項 4 記載のパラシクロファン骨格化合物。

【請求項 6】

50

2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有し、少なくとも前記ベンゼン環の同一側の隣接する2個が下記一般式〔I〕で表されるイミダゾリル基で置換されている下記一般式〔I〕で表されるパラシクロファン骨格化合物のビスイミダゾール環の1位N - 2位Cが脱水素により分子内橋掛けされていることを特徴とするフォトクロミック化合物。

【化3】



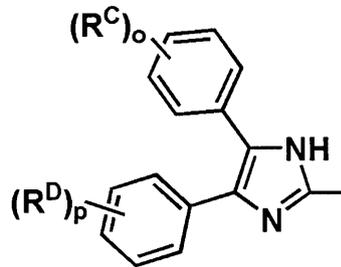
〔I〕

10

(ただし、R1, R2, R3, R4: 下記一般式〔II〕で表される少なくとも1個がイミダゾリル基で残りがホルミル基、架橋基X1, X2: 原子数2~4の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、置換基RA, RB, RC, RD: 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、m, n: 0, 1又は2、o, p: 0~5の整数)

20

【化4】



〔II〕

30

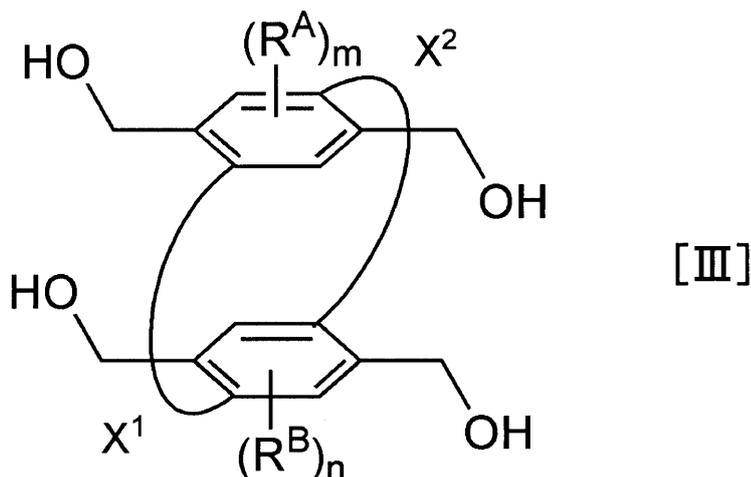
【請求項7】

4,7,12,15-テトラキス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)[2.2]パラシクロファンの同一側のイミダゾール環のC-N間が脱水素架橋されてなるものであることを特徴とする請求項6記載のフォトクロミック化合物。

【請求項8】

請求項1記載のパラシクロファン骨格化合物の製造方法であって、下記一般式〔III〕で表わされるテトラヒドロキシメチルパラシクロファンを酸化して得られるテトラホルミルパラシクロファンにジフェニルイミダゾリル基を導入することにより製造することを特徴とするパラシクロファン骨格化合物の製造方法。

【化5】



10

(ただし、芳香族環を結合する架橋基 X^1 および X^2 : 炭素数 2 ~ 4 のアルキレン、 R^A , R^B : 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基)

【請求項 9】

前記架橋基 X^1 および X^2 : 炭素数 2 である [2.2] パラシクロファン骨格化合物であることを特徴とする請求項 8 記載のパラシクロファン骨格化合物の製造方法。

【請求項 10】

20

前記 R^A , R^B が、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の官能基群から選択されるいずれか、または、それらの官能基を有する炭素数 1 ~ 20 の官能基置換アルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 の非置換アルキル基であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のパラシクロファン骨格化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、2 個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有するとともに、該パラシクロファンのベンゼン環の水素がイミダゾリル基で置換されてジフェニルイミダゾール骨格を有する新規な構造のパラシクロファン骨格化合物および該パラシクロファン骨格化合物の同一側イミダゾール環対を脱水素 C - N 橋掛けして合成されるフォトクロミック化合物に関する。

【0002】

ここでは、フォトクロミック化合物を製造する場合を主として例に取り説明するが、本発明のパラシクロファン骨格化合物は、フォトクロミック化合物の前駆体としてばかりでなく、他の電子写真感光体やエレクトロルミネッセンス素子、有機トランジスタ等の前駆体や出発原料としても有用である。

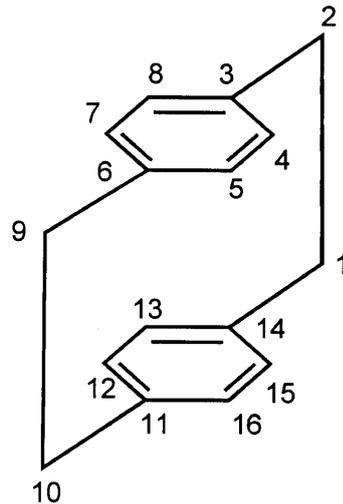
【0003】

40

本願の明細書及び特許請求の範囲における置換 [2.2] パラシクロファンの命名は Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 1256 に従い、下記の一般式に示す位置番号に対応するものとする。

【0004】

【化 1】



10

【0005】

なお、「アルキル基」は、特に断らない限り、直鎖状及び分岐状の双方を含む。また、配合組成における「%」は、特に断らない限り、質量単位である。

【背景技術】

【0006】

フォトクロミズムとは、物質の色が光によって可逆的に変わる作用のことである。そして、この性質を示す化合物をフォトクロミック化合物という。

20

【0007】

フォトクロミック化合物にはヘキサアリアルビスイミダゾール、ジアリアルエテン、スピロピラン等が知られており、現在、紫外線で変色するサングラス、繊維、玩具などに実用化されている。自動車・航空機・建材用調光材料、光記録材料、装飾物品などの幅広い用途が期待されている。

【0008】

従来のイミダゾール化合物は太陽光やキセノンランプを光源として用いた場合に可視光領域での発色濃度は低い。(特許文献1)

30

従来の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物は分子設計と合成の自由度に限りがあった。(特許文献2)

また、本発明の特許性に影響を与えるものではないがパラシクロファン骨格を主鎖中に有する共役高分子が特許文献3において提案されている。

【0009】

さらに、本発明のパラシクロファン骨格化合物の合成において参照としたパラシクロファン骨格化合物の合成方法に関する先行技術文献として、非特許文献1～4等が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0010】

【特許文献1】特開2012-201655号公報

【特許文献2】国際公開第WO2010 / 061579号パンフレット

【特許文献3】特開2006-36959号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Journal of Organic Chemistry, 1980, vol.45, p.3979第3段落目

【非特許文献2】Journal of the American Chemical Society, 1979, vol.101, p.2132第3段落目-2135第5段落目

【非特許文献3】European Journal of Organic Chemistry, 2002, p2303第3節

50

【非特許文献4】Chemistry - A European Journal, 2005, vol. 11, p6958第9節

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

発色の色調、濃度の精密制御を可能とし、分子設計と合成の自由度を高めて、多様な構造の化合物を合成することが可能となる、パラシクロファン骨格化合物及びフォトクロミック化合物並びにパラシクロファン骨格化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意開発に努力をした結果、種々のフォトクロミック化合物その他の新規化合物の合成が期待できる下記構成のパラシクロファン骨格化合物に想到した。

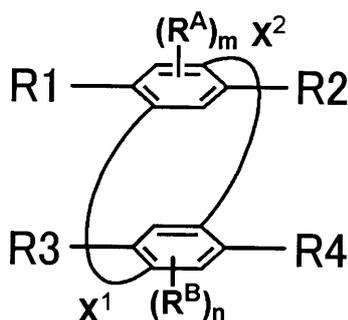
10

【0014】

2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有する下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする。

【0015】

【化2】



20

[I]

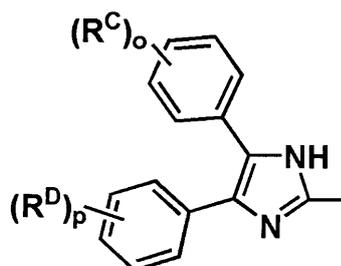
【0016】

(ただし、R1, R2, R3, R4: 少なくとも1個が下記一般式[II]で表されるイミダゾリル基で残りがホルミル基、架橋基X1, X2: 原子数2~4の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、置換基RA, RB, RC, RD: 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、m, n: 0, 1又は2(望ましくは0又は1)、o, p: 0~5の整数(望ましくは0, 1又は2)をそれぞれ示す。なお、前記置換基RC, RDおよびそれらの置換数o, pは、各イミダゾリル基間相互で独立しており、同一とは限らない。以下同じ。)

30

【0017】

【化3】



40

[II]

【0018】

上記構成のパラシクロファン骨格化合物は、隣接するイミダゾール環の脱水素による分子内環化がされやすく、従来の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物と比較して分子構造の設計と合成の自由度を高めることができる。さらに、残りのベンゼン環に酸化されやすくして反応性に富むホルミルを有するため、イミダゾール環以外の他のアゾ複素環

50

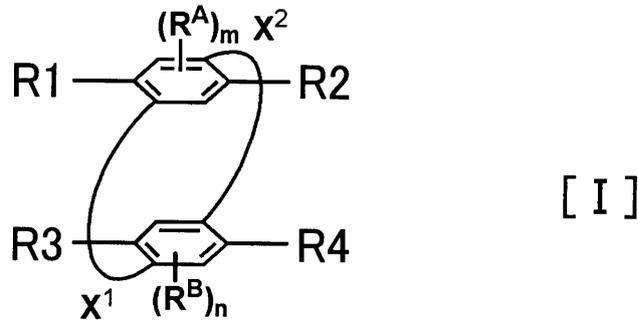
を含む複素環、更には、ポリエー、エチレン等を導入して多様な共役系の化合物の合成が期待できる。

【0019】

そして、本発明のフォトクロミック化合物（中間体）は、2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有し、少なくとも前記ベンゼン環の同一側の隣接する2個が下記一般式〔I〕で表されるイミダゾリル基で置換されている下記一般式〔I〕で表されるパラシクロファン骨格化合物のビスイミダゾール環の1位N-2位Cが脱水素により分子内橋掛けされていることを特徴とする。

【0020】

【化4】



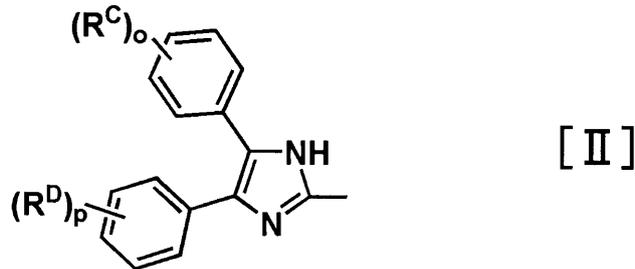
10

【0021】

（ただし、R1, R2, R3, R4：下記一般式〔II〕で表されるイミダゾリル基又はホルミル基、架橋基X1, X2：原子数2～4の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、置換基RA, RB, RC, RD：官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、m, n：0, 1又は2（望ましくは0又は1）、o, p：0～5の整数（望ましくは0, 1又は2））

【0022】

【化5】



30

【0023】

本発明のフォトクロミック化合物は、溶液中または高分子マトリックス中において、太陽光もしくはキセノンランプの照射により、光エネルギーを吸収して着色し、光照射を停止すると無色状態に戻る。そして、従来知られていたビスイミダゾール化合物と比較すると、本発明のテトラキスイミダゾリル体のパラシクロファン化合物を隣接するイミダゾール環との間で2組のC-N結合を有するフォトクロミック化合物は、特に後述の実施例で示すごとく発色濃度が高いものとなる。さらに、本発明のフォトクロミック化合物は光照射により、一分子での色調変化を見ることも可能であり、フォトクロミズムを利用したデバイス開発に新しい選択肢を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】応用実施例1の化合物の単結晶X線構造解析による分子構造図である。

【図2】応用実施例1の化合物の、紫外-可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図3】応用実施例1の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外-可視吸収スペクトル

50

ルを表したグラフである。

【図4】応用実施例1の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、ナノ秒紫外レーザー照射直後の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示したグラフである。

【図5】応用実施例1の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、吸収帯(420nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図6】応用実施例2の化合物の、紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図7】応用実施例2の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図8】応用実施例2の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、ナノ秒紫外レーザー照射直後の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示したグラフである。

【図9】応用実施例2の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、吸収帯(420nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図10】応用実施例3の化合物の、紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図11】応用実施例3の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図12】応用実施例3の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、ナノ秒紫外レーザー照射直後の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示したグラフである。

【図13】応用実施例3の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、吸収帯(420nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図14】応用比較例1の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図15】応用比較例2の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図16】製品実施例(実施例2の化合物を含有するPMMA薄膜)の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図17】本発明の実施例の出発原料として使用した4,7,12,15-テトラホルミル[2,2]パラシクロファン(TF[2.2]パラシクロファン)の合成経路の一態様を示す流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

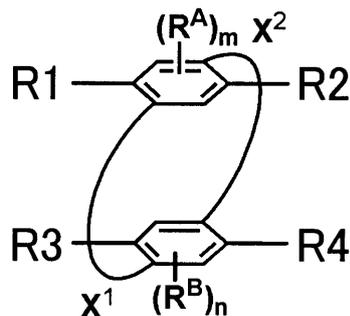
以下、本発明に係るパラシクロファン骨格化合物について説明する。

【0026】

本発明のパラシクロファン骨格化合物は、基本的には、既述した下記一般式〔I〕で表されるものである。

【0027】

【化6】



〔I〕

【0028】

上記において、R1, R2, R3, R4は、少なくとも1個が既述した下記一般式〔II〕で表されるイミダゾリル基(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)で残りがホルミ

10

20

30

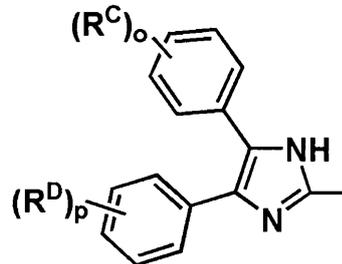
40

50

ル基である。置換基 R^A , R^B , R^C , R^D は、官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、 $m, n: 0, 1$ 又は 2 (望ましくは 0 又は 1)、 $o, p: 0 \sim 5$ の整数 (望ましくは $0, 1$ 又は 2) である。ここで、フォトクロミック化合物を合成する場合は、パラシクロファン骨格化合物は、ベンゼン環の架橋基結合位に対する 4 個のオルト位水素のいずれか少なくとも同一側の隣接する 2 個が前記イミダゾリル基で置換されているものとする。

【0029】

【化7】



【II】

10

【0030】

また、架橋基 X^1 および X^2 は、原子数 $2 \sim 4$ の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれかである。ここで原子数が 5 以上となると、 $C-N$ 間の再結合が遅くなったり、更には、再結合しなくなったりするおそれがある。

20

【0031】

具体的には、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 、 $-SiH_2OSiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3CH_2)_2OSi(CH_2CH_3)_2-$ 、 $-CH_2SCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 等を挙げることができる。

【0032】

架橋基の水素原子は、相互に独立して 1 または 2 以上の下記のような置換基によって置換されていてもよい。

30

【0033】

・ハロゲン基 (望ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基 (望ましくは炭素数 $1 \sim 4$)、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基 (ビニル) の群から選ばれる官能基、

・前記官能基の少なくとも 1 種で置換された炭素数 $1 \sim 20$ (望ましくは炭素数 $1 \sim 8$) の官能基置換アルキル基、

・炭素数 $1 \sim 20$ (望ましくは炭素数 $1 \sim 8$) の非置換アルキル基。

【0034】

上記において、架橋基 X^1 、 X^2 は、炭素数を共に「 2 」又は「 3 」、特に、共に「 2 」である、[2.2]パラシクロファンを骨格とするものが望ましい。 2 個のベンゼン環の距離が近いことで空間的な共役性を得やすくなるとともに、炭素数が $C-N$ 間の再結合性が向上するためである。

40

【0035】

また、上記において、パラシクロファンおよびイミダゾリル基の各ベンゼン環の残りの位置の水素が下記のような置換基 R^A , R^B , R^C , R^D で 1 個又は複数個置換されたものでもよい。パラシクロファンのベンゼン環の置換数 (m, n) は $0, 1$ 又は 2 (望ましくは 0 又は 1)、 $4,5$ -ジフェニル- $1H$ -イミダゾール- 2 -イルのベンゼン環の置換数 (o, p) $1 \sim 5$ (望ましくは 1) とする。

【0036】

50

上記 R^A , R^B , R^C , R^D は、前記架橋基の置換基の項と同様な下記置換基とする。

【0037】

・ハロゲン基（望ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基（望ましくは炭素数1～4）、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の群から選択される官能基、

・前記官能基の少なくとも1種で置換された炭素数1～20（望ましくは炭素数1～8）の官能基置換アルキル基、

・炭素数1～20（望ましくは炭素数1～8）の非置換アルキル基。

【0038】

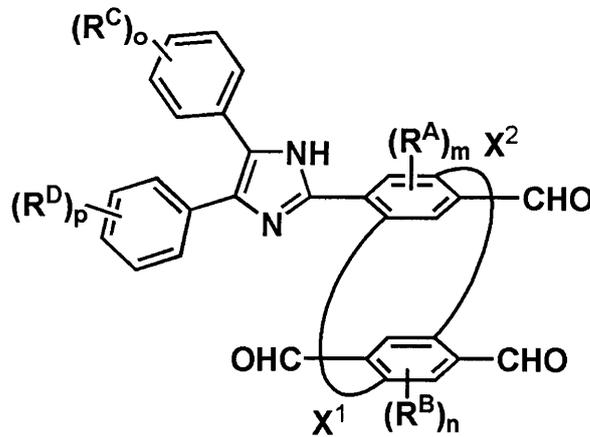
次に、本発明におけるパラシクロファン骨格化合物の各種骨格化合物の具体的な一般式について説明する。なお、各一般式における架橋基（ X^1 、 X^2 ）、置換基（ R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D ）及び置換数（ m 、 n 、 o 、 p ）は、既述したものと同一である。

【0039】

（1）下記一般式〔III〕および〔IV〕は、一方のベンゼン環に1個のイミダゾリル基を導入したものの、及びそれを〔2.2〕パラシクロファン骨格としたものである。

【0040】

【化8】

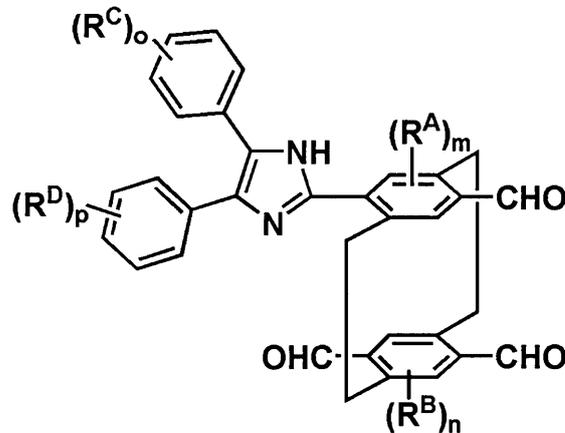


〔III〕

30

【0041】

【化9】



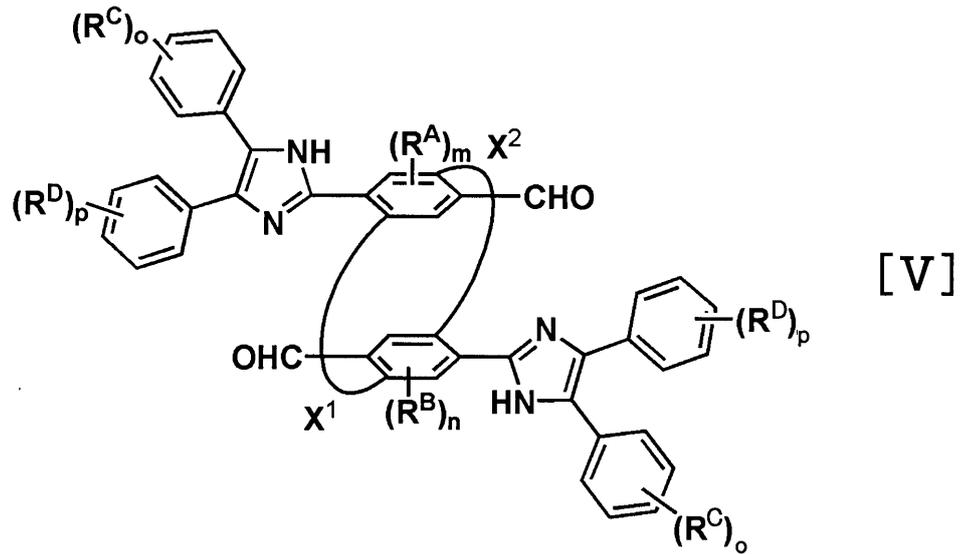
〔IV〕

【0042】

（2）下記一般式〔V〕および〔VI〕は、2個のイミダゾリル基をパラシクロファンの各ベンゼン環に反対側に一個ずつ導入したものの及びそれを〔2.2〕パラシクロファン骨格としたものである。

【0043】

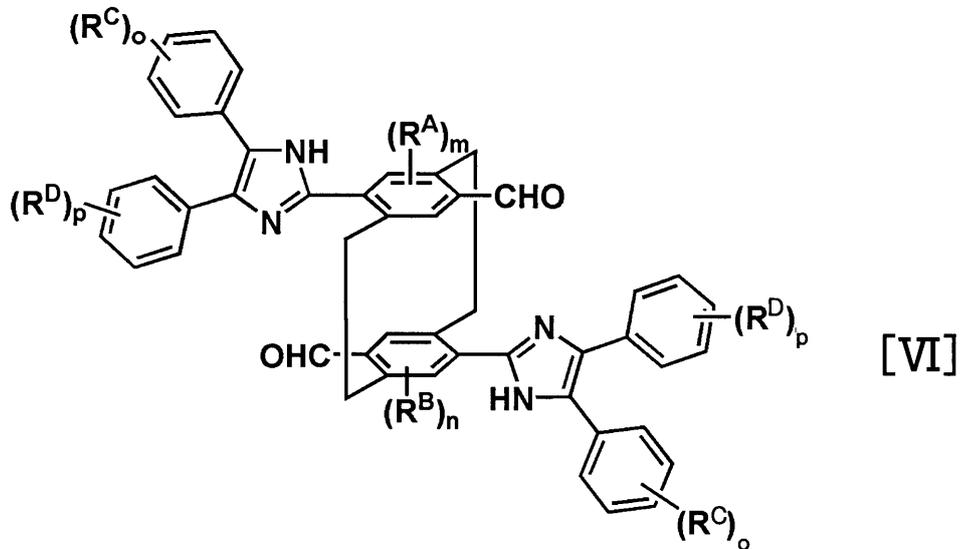
【化10】



10

【0044】

【化11】



20

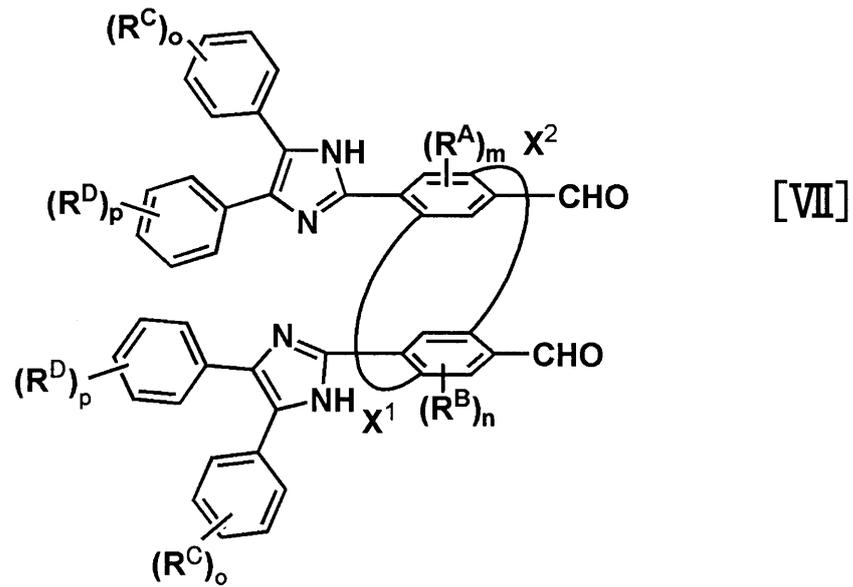
30

【0045】

(3) 下記一般式〔VII〕および〔VIII〕は、2個のイミダゾリル基をパラシクロファンの各ベンゼン環の同一側に導入したもの、及びそれを[2.2]パラシクロファン骨格としたものの各一般式である。

【0046】

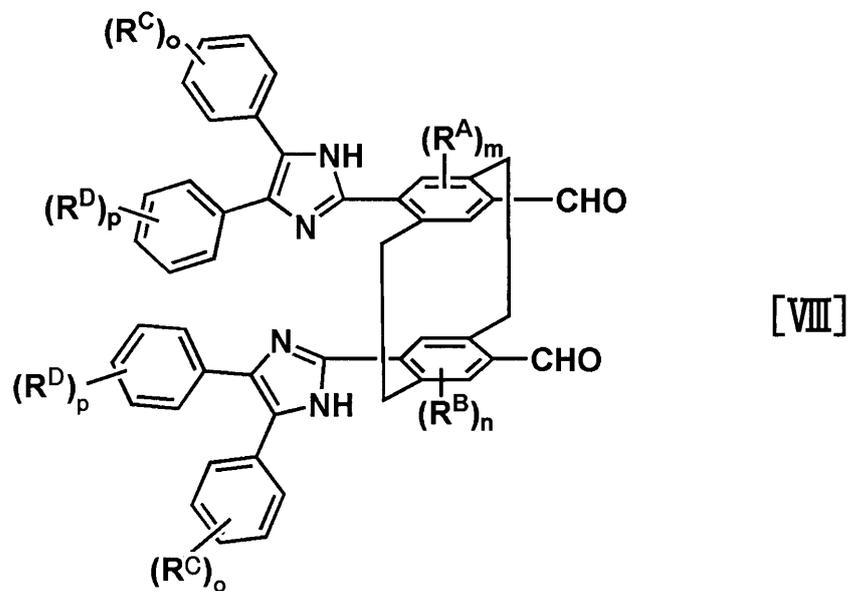
【化 1 2】



10

【 0 0 4 7】

【化 1 3】



20

30

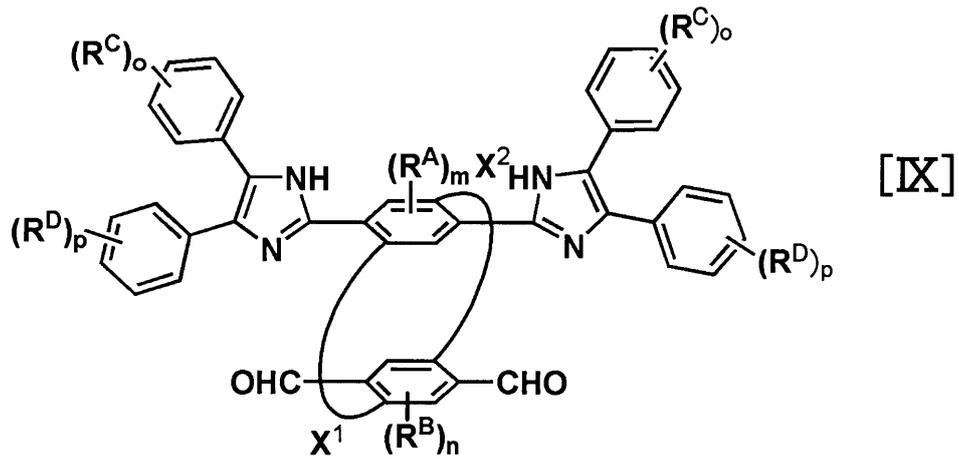
【 0 0 4 8】

(4) 下記一般式〔IX〕および〔X〕は、2個のイミダゾリル基をパラシクロファン
 の一方のベンゼン環にパラ体となるように導入したものと及びそれを[2.2]パラシクロファン
 骨格としたものの各一般式である。

【 0 0 4 9】

40

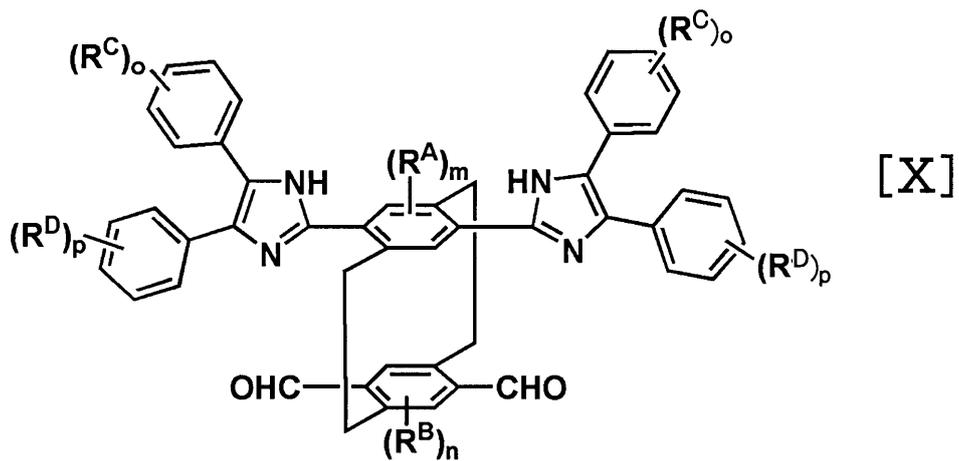
【化14】



10

【0050】

【化15】



20

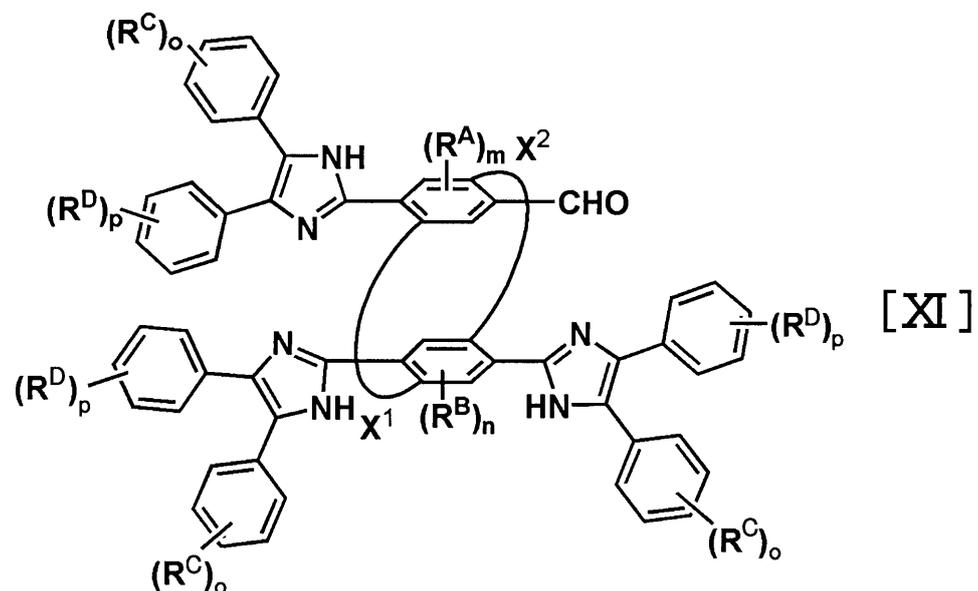
【0051】

(5) 下記一般式【XI】および【XII】は、3個のイミダゾリル基をパラシクロファン
の各ベンゼン環に導入したもの及びそれを[2.2]パラシクロファン骨格としたものの各一
般式である。

30

【0052】

【化16】

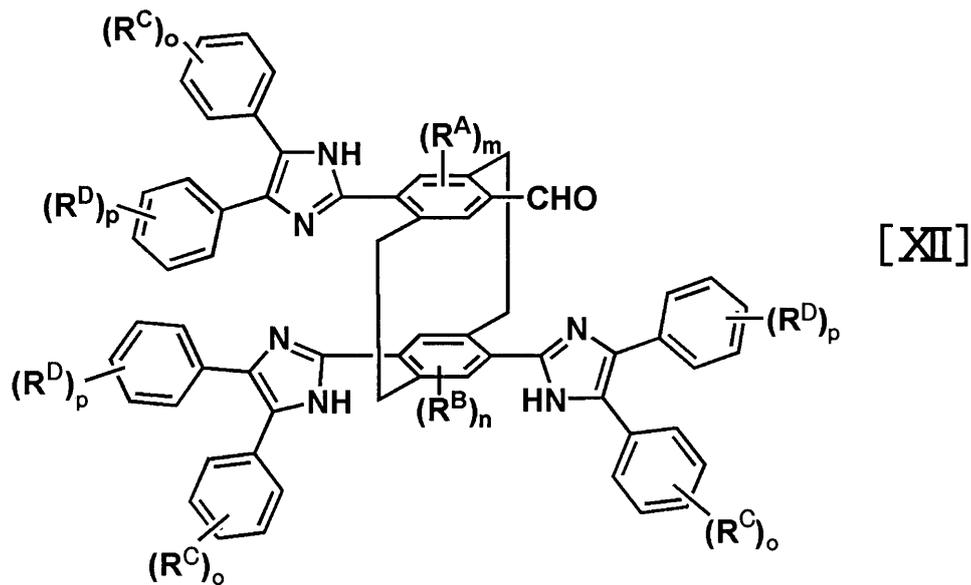


40

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 5 4 】

そして、本発明のフォトクロミック化合物は、上記パラシクロファン骨格化合物において、隣接するイミダゾリル基を脱水素により分子内架橋させればフォトクロミック化合物とすることができる。例えば、脱水素は、後述の実施例の如く、アルカリ性水溶液下のフェリシアン化カリウム（ヘキサシアノ鉄（III）酸カリウム）等の酸化剤を用いて行う。

20

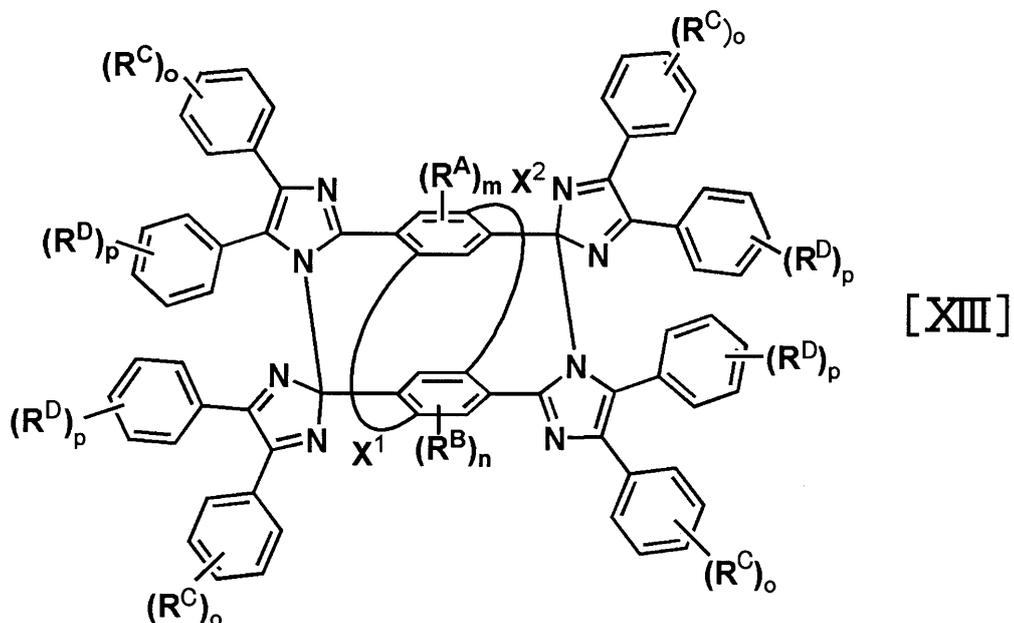
【 0 0 5 5 】

下記フォトクロミック化合物の一般式〔XIII〕およびそれを〔2.2〕パラシクロファン骨格とした一般式〔XIV〕は、4個のイミダゾリル基が導入されたパラシクロファン骨格化合物のパラシクロファン環の同一側で隣接するイミダゾール環の2対のC-N間を脱水素により橋掛けしたものである。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 8 】

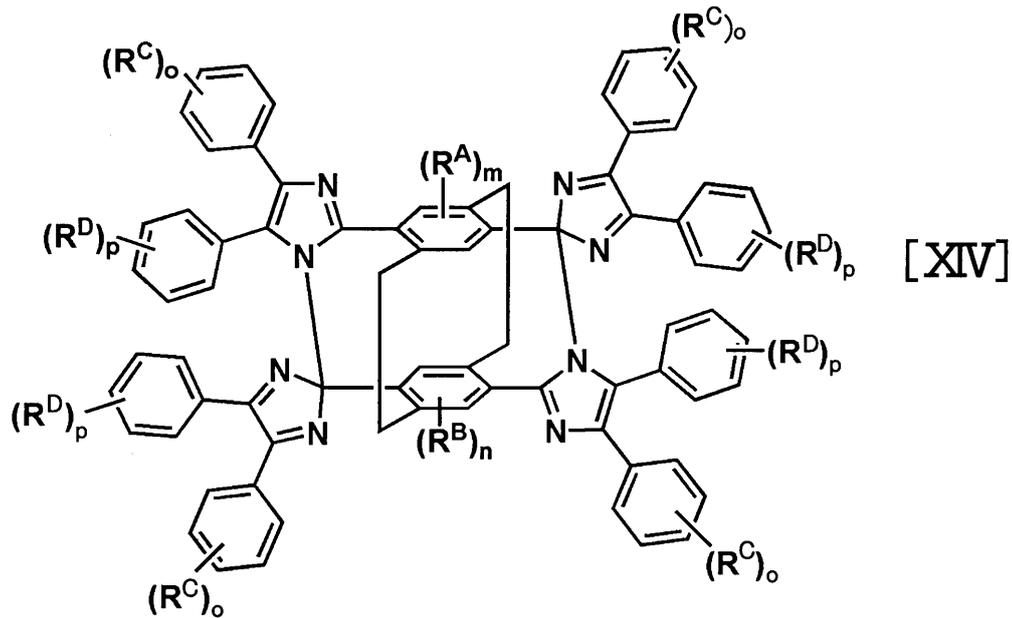
30



40

【 0 0 5 7 】

【化 19】



10

【0058】

本発明のパラシクロファン骨格化合物は、少なくとも同一側の一対のトリフェニルイミダゾール部位が脱水素によるC - Nの橋掛けした構造を有する。

20

【0059】

前記一般式〔I〕において、少なくとも1個のイミダゾリル基における少なくとも1個のベンゼン環が置換基を有するものが望ましい。当該置換基としては、ジメチルアミノ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基などの電子供与基、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、カルボキシル基などの電子吸引基を挙げることができる。これらの置換基は、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらのうちで、色調・応答速度制御の観点から、メトキシル基およびニトロ基が好ましい。

【0060】

イミダゾール環に結合しているベンゼン環に置換基を有することにより、ベンゼン環が無置換である場合に比して、発色の色調や濃度、光応答性などの所望の性質を改善することが可能となる。

30

【0061】

パラシクロファンのベンゼン環を共有する又は共有しないイミダゾリル基（ジフェニルイミダゾール部位：DPI）相互が異なる非対称構造のフォトクロミック化合物が望ましい。

【0062】

構造が異なりエネルギー順位や吸収波長等が異なるジフェニルイミダゾール部位を組み合わせることにより、本発明の化合物の用途に応じて分子構造を最適に設計して、発色の色調や濃度等のフォトクロミック特性をより精密に制御することが可能となる。

40

【0063】

したがって、特に非対称構造の架橋型イミダゾール化合物の合成に用いられる前記一般式〔I〕のうち、R¹、R²、R³、R⁴の少なくとも一つがイミダゾリル基である化合物もまた、本願発明に包含される。

【0064】

非対称構造の架橋型イミダゾール化合物は、各部位が有する置換基R^A、R^B、R^C、R^Dの種類（電子供与性、電子求引性の各種置換基）、置換基の数（m、n = 0、1、2又はo、p = 0、1～5）、置換基の結合位置（オルト位、メタ位およびパラ位）等が互いに異なるものを意味する。これらの非対称構造は、有機合成の経路設計や分子設計の観点から、目的物を合成することができる。

50

【0065】

この場合のフォトクロミック特性の精密制御を目的として導入される置換基 R^A , R^B , R^C , R^D としては、色調・応答速度制御の観点から、アルコキシル基、炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、ジメチルアミノ基などの電子供与基、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、などの電子求引基等から選ばれる置換基が挙げられる。これらのうちで、分子設計、置換基の導入のしやすさの見地から、電子供与基として、メトキシル基、*t*-ブチル基、メチル基、エチル基が、電子吸引基としてニトロ基、シアノ基、がより好ましい。

【0066】

これらの置換基の電子供与性、電子吸引力及びベンゼン環を含めた1対又は2対のイミダゾール環に結合する部分の電子密度の大きさ、安定性などを適宜調節することにより、色調・応答速度、発色濃度など所望の性質を適切に調節することが可能となる。

10

【0067】

さらに、本発明のフォトクロミック化合物は、ジフェニルイミダゾール部位のベンゼン環における置換基の数、種類、該置換基により各ベンゼン環相互の距離および角度、更には一对のイミダゾール環相互の距離および角度、分子の柔軟性等を調整して、本発明の化合物の用途に応じて、発消色反応速度や発色濃度等のフォトクロミック特性を適宜調整することも可能である。

【0068】

なお、上記置換基 R^A , R^B , R^C , R^D は、該置換基が結合している炭素原子、他の上記置換基および該他の置換基が結合している炭素原子と一体となって脂肪族環、芳香環または複素環としてもよく、またそれらの環上に、さらに他の置換基を有していてもよい。

20

【0069】

本発明のフォトクロミック化合物は、溶媒中において発消色特性と高い発色濃度を有していることから、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、クロロホルム、アセトン等の一般の有機溶媒が使用可能である。

【0070】

本発明の化合物は、高分子固体マトリックス中でも同様なフォトクロミック作用を示す。かかる対象となる高分子固体マトリックスとしては、本発明の化合物が均一に分散するものであればよく、また樹脂の主鎖等に機能性付与部位として化学的に結合(グラフト)させてもよい。混合等する樹脂としては、好ましくは、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリジメチルシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルなどが挙げられる。

30

【0071】

さらに高分子固体マトリックスとしては、ビニル基、(メタ)アクリル基、グリシジル基等の反応性基を分子内に複数有するラジカル重合性の多官能単量体を重合してなる樹脂を挙げることができる。さらに、高分子固体マトリックスとしては、前記ラジカル重合性の多官能単量体と、上記反応性基を分子内に1つ有するラジカル重合性の単官能単量体との共重合体であってもよい。

40

【0072】

本発明のフォトクロミック化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法としては特に制限はなく、一般的な手法を用いることができる。例えば上記樹脂とイミダゾール化合物を溶融状態にして混練し、樹脂中に分散させる方法、上記重合性単量体にイミダゾール化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱または光にて重合させ樹脂中に分散させる方法、樹脂と溶剤とイミダゾール化合物を均一に混合し、溶剤を除去する方法、または、樹脂の表面にイミダゾール化合物を染色することにより樹脂中に分散させる方法等を挙げることができる。

50

【0073】

以上のような方法で本発明のイミダゾール化合物を高分子固体マトリックスに分散させることにより、優れたフォトクロミック特性を発揮する光学材料等に利用できる。具体的な用途を例示すると、例えば銀塩感光材に代わる各種の記憶材料、印刷用感光体、ホログラム用感光材料などの種々の記憶材料として利用できる。その他、本発明のイミダゾール化合物を用いたフォトクロミック材はフォトクロミックレンズ材料、フォトレジスト材料、光量計、装飾などにおける光学機能材料としても利用できる。

【0074】

次に、本発明のフォトクロミック化合物の前駆体であるジフェニルイミダゾールテトラキス体であるパラシクロファン骨格化合物の製造方法（工程Ⅰ：イミダゾール化工程）および該パラシクロファン骨格化合物の隣接するイミダゾール環相互を脱水素橋掛けさせるフォトクロミック化合物の製造方法（工程Ⅱ：酸化工程）について説明する。

10

【0075】

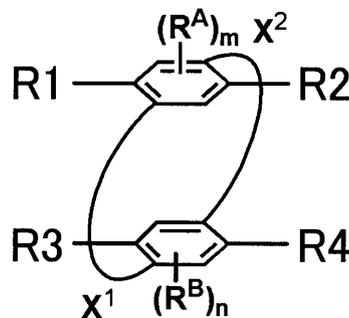
<工程Ⅰ：イミダゾール化工程>

既述した下記一般式(I)で示され、R¹、R²、R³、R⁴が下記基の一般式(II)で表されるイミダゾリル基又はホルミル基であるパラシクロファン骨格化合物の製造方法は、特に限定されず、いかなる合成法によって得てもよい。一般に好適に採用される代表的な方法を説明する。なお、一般式(I)・(II)における、X¹、X²、R^A、R^B、R^C、R^D、及びm、n、o、pは既述の通りである。

【0076】

20

【化20】

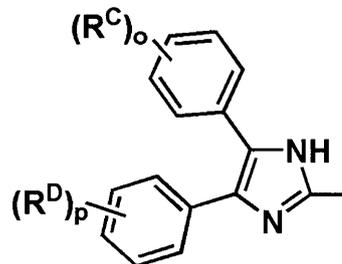


[I]

30

【0077】

【化21】



[II]

40

【0078】

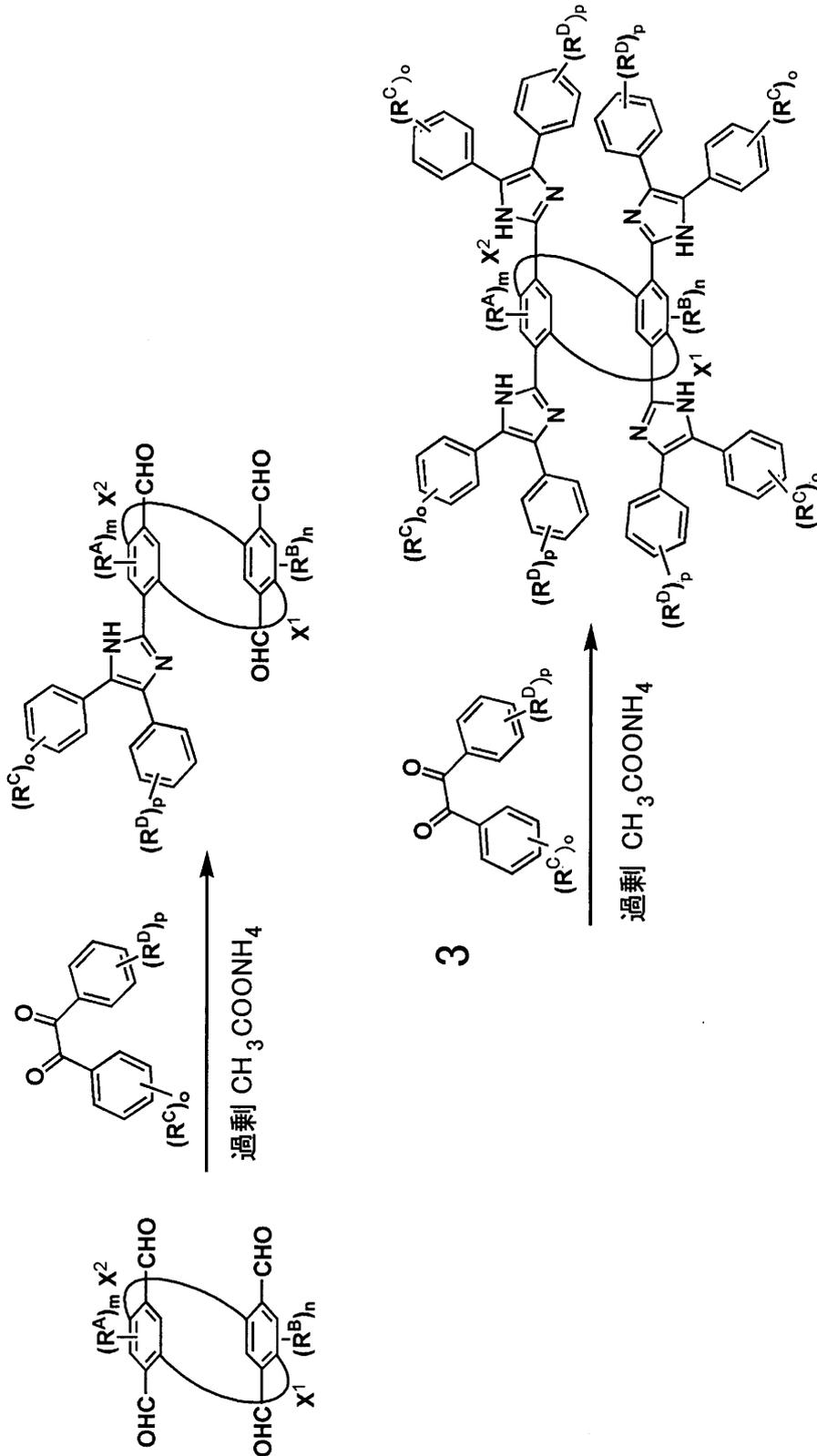
テトラホルミルパラシクロファンとベンジル（1,2-ジフェニルエタンジオン）とを、例えば、下記合成反応式に示すごとく、過剰の酢酸アンモニウム存在下で加熱反応させることにより得られる。用いる反応溶媒としては、原料が溶解するものであれば、特に制限なく使用可能であり、酢酸、クロロホルム、アセトニトリル等が好適に用いられる。

【0079】

反応温度は例えば溶媒として酢酸を使用する場合、通常80～120℃であり、好ましくは100～120℃である。

【0080】

【化 2 2】



10

20

30

40

【 0 0 8 1 】

< 工程II 酸化工程 >

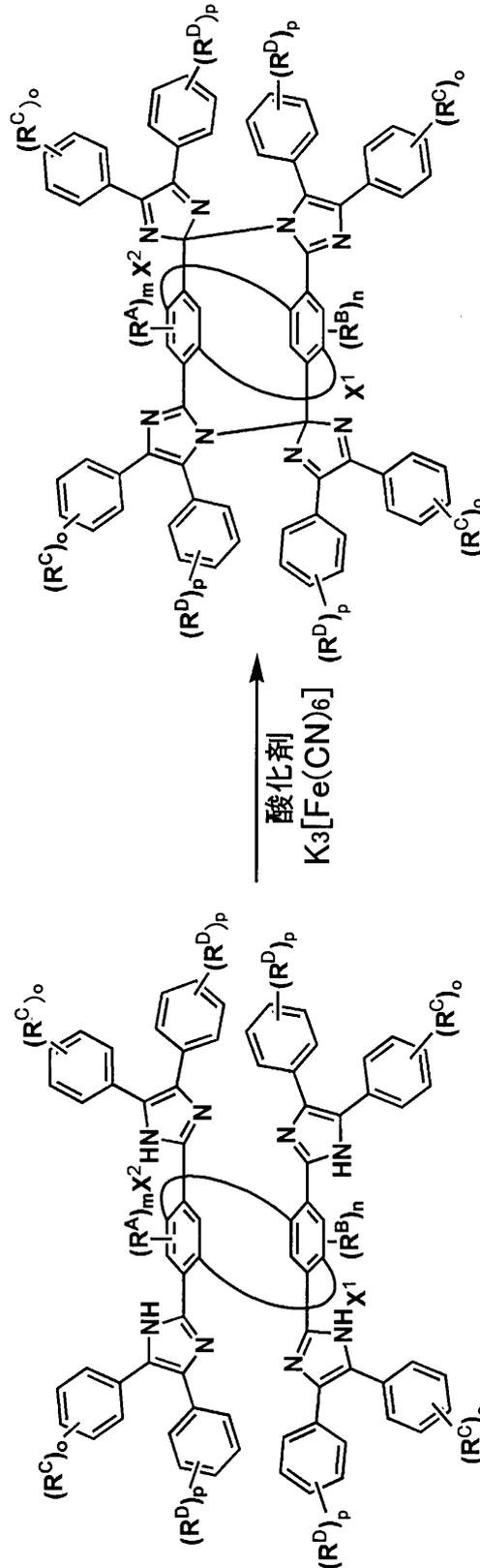
工程1で得られたイミダゾール体に酸化剤を作用させることで、分子中の4つのイミダゾールが酸化されたイミダゾール化合物（フォトクロミック化合物）を得ることができる（下記反応式参照）。用いる酸化剤としては、原料であるイミダゾール化合物と反応しうるものであれば、特に制限されるものではない。このような酸化剤としては、例えばフェリシアン化カリウム、酸化鉛が好適に用いられる。反応温度は10～50℃、好ましくは20～30℃

50

の遮光条件下で行うことが好ましい。

【0082】

【化23】



【実施例】

【0083】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 4 】

以下に、4,7,12,15-テトラホルミル[2.2]パラシクロファン（以下、「TF[2.2]パラシクロファン」という。）を出発原料として製造する場合を例にとり説明する。なお、「ベンジル」とは「ジフェニルジケトン」の別名である。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 1 - 1 >

4,7,12,15-テトラキス（4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル）[2.2]パラシクロファン（以下、「TDPIH[2.2]パラシクロファン」という。）の合成

TF[2.2]パラシクロファン50.4 mg (0.16 mmol) に、ベンジル175.6 mg(0.84 mmol)、酢酸 1.5 mL、過剰の酢酸アンモニウム822.2 mg(10.67 mmol)を加え、110℃で54時間攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷し、析出物を濾別し、水で十分に洗浄した。これを酢酸エチルとジクロロメタンから再結晶することで白色固体を得た（24.6mg、14.5%）

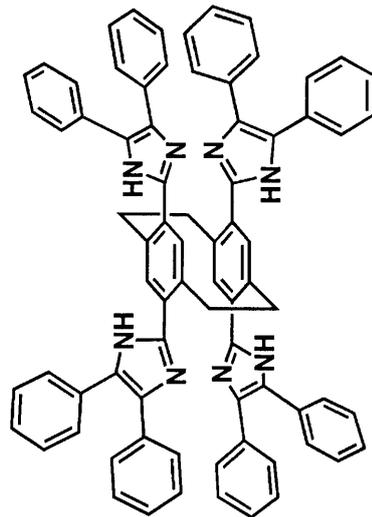
10

【 0 0 8 6 】

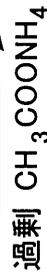
合成反応式を下記する。

【 0 0 8 7 】

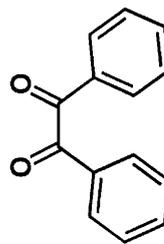
【化 2 4】



10

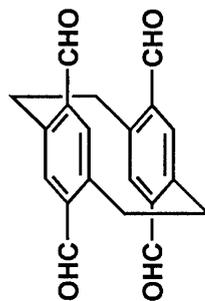


20



30

4
+



40

【 0 0 8 8 】

該白色固体のプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) による測定結果から、TDPIH[2.2]パラシクロファン構造を有することが確認できた。

$\cdot ^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) =11.78 (s, 4H), 7.41-7.07 (m, 44H), 4.77-4.73 (m, 4H), 3.32-3.08 (m, 4H)

【 0 0 8 9 】

次に、濾液をアンモニア水で中和し、生成した沈殿物をろ取り、シリカゲルカラムクロ

50

マトグラフィー(展開溶媒 : ジクロロメタン/酢酸エチル=10/1)で分画精製した各白色固体について、各分画の後に収量を括弧書きで付すとともに、下記する¹H-NMR測定結果により同定した各化合物名および各構造式を下記する。

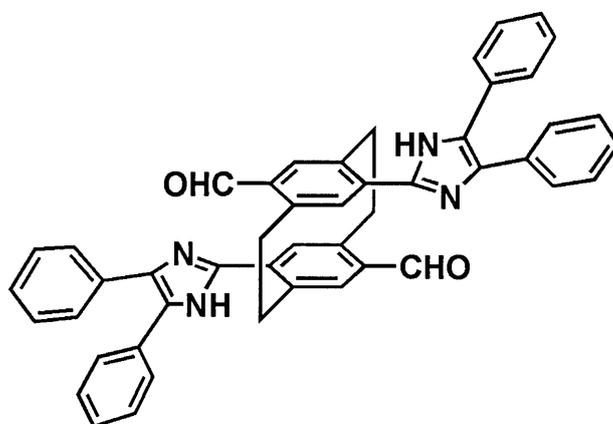
【0090】

(1) 第一分画 (8.5mg) :

4,12-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-7,15-ジホルミル [2.2]パラシクロファン (収量8.5mg)

【0091】

【化25】



10

20

【0092】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) =12.48 (s, 2H), 9.57 (s, 2H), 7.61-7.22 (m, 24H), 4.77-4.72 (m, 2H), 4.05-4.00 (m, 2H), 3.32-3.08 (m, 4H)

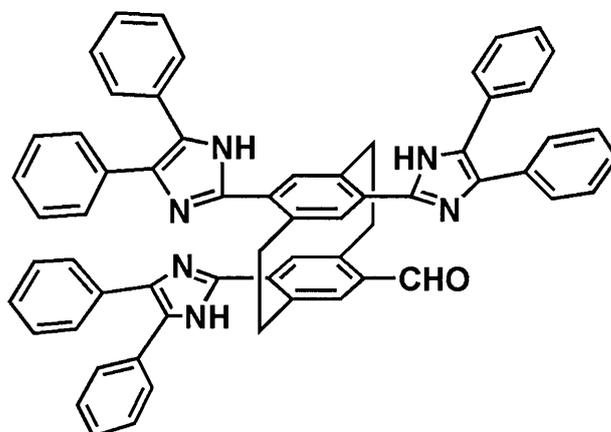
【0093】

(2) 第二分画 (52.2mg) :

4,7,12-トリス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-15-ホルミル [2.2]パラシクロファン

【0094】

【化26】



30

40

【0095】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) =12.30 (s, 1H), 12.03 (s, 1H), 11.84 (s, 1H), 9.60 (s, 1H), 7.64-7.04 (m, 34H), 4.74-4.65 (m, 3H), 4.20-3.10 (m, 5H)

【0096】

<実施例1-2>

TF[2.2]パラシクロファン19 mg(0.06 mmol)に、ベンジル309.9 mg(1.47 mmol)、酢酸40mL、酢酸アンモニウム(344.9mg, 4.47mmol)を加え、100 で48時間攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷し、アンモニア水で中和し、生成した沈殿物をろ取り、シリ

50

カゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 : ヘキサン / THF = 2 / 1、ジクロロメタン / 酢酸エチル = 10 : 1)で分画精製した各分画の白色固体について、分画名の後に収量を括弧書きで付記するとともに、下記¹H-NMR測定結果で同定した各化合物名および各構造式を下記する。

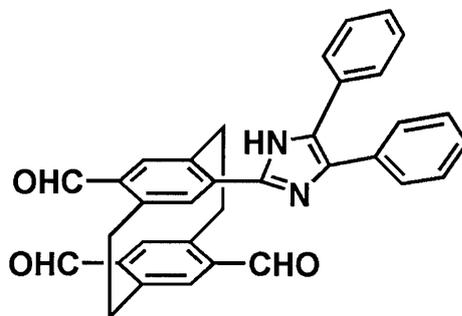
【 0 0 9 7 】

(1) 第一分画 (7.8mg) :

4-(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-7,12,15-トリホルミル[2.2]パラシクロファン

【 0 0 9 8 】

【 化 2 7 】



10

【 0 0 9 9 】

20

・¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) =12.55 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 9.86 (s, 1H), 9.63 (s, 1H), 7.61-7.19 (m, 14H), 4.67-4.56 (m, 1H), 4.08-4.02 (m, 4H), 3.35-3.08 (m, 3H)

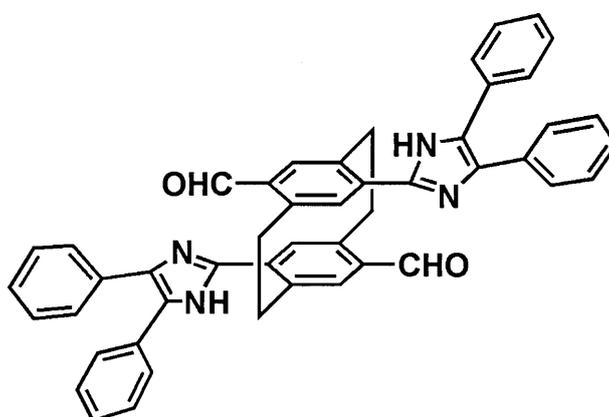
【 0 1 0 0 】

(2) 第二分画 (4.4mg) :

4,12-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-7,15-ジホルミル[2.2]パラシクロファン

【 0 1 0 1 】

【 化 2 8 】



30

【 0 1 0 2 】

・「¹H-NMR測定結果」は、前記<実施例1-1>の(1)第一分画のものと同じ。

【 0 1 0 3 】

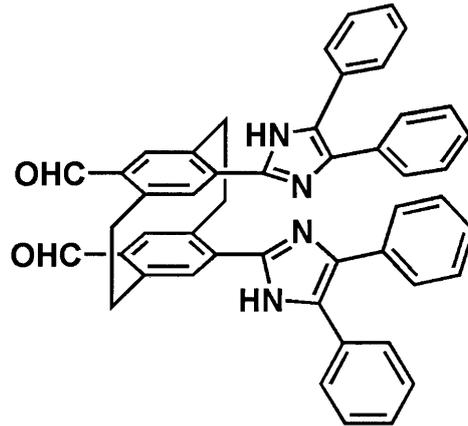
(3) 第三分画 (2.6mg) :

4,15-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-7,12-ジホルミル[2.2]パラシクロファン

【 0 1 0 4 】

40

【化 2 9】



10

【 0 1 0 5】

・ $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 12.07 (s, 2H), 9.84 (s, 2H), 7.39-7.04 (m, 24H), 4.21-4.12 (m, 8H)

【 0 1 0 6】

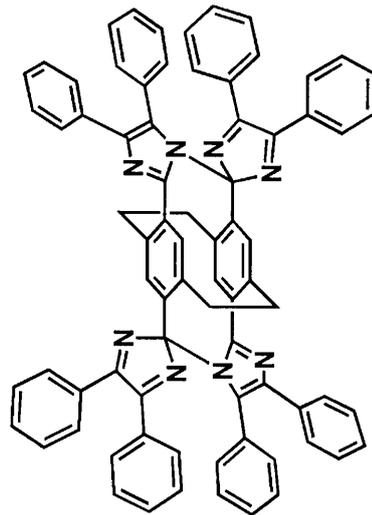
< 応用実施例 1 >

上記の実施例 1 で得た TDP1H[2.2]パラシクロファン 14.6mg (0.014mmol) をベンゼン 100 mL に加え、1 N 水酸化カリウム水溶液にフェリシアン化カリウム 971.3mg (3.0mmol) を溶解させた水溶液 70 mL を加え、20 時間室温で激しく攪拌した。攪拌終了後、ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮することにより目的とする TDP1[2.2]パラシクロファン (パラシクロファンフォトクロミック化合物) を得た (2.2mg、15.2%)。そのときの合成反応式を $^1\text{H-NMR}$ 測定結果とともに下記する。

20

【 0 1 0 7】

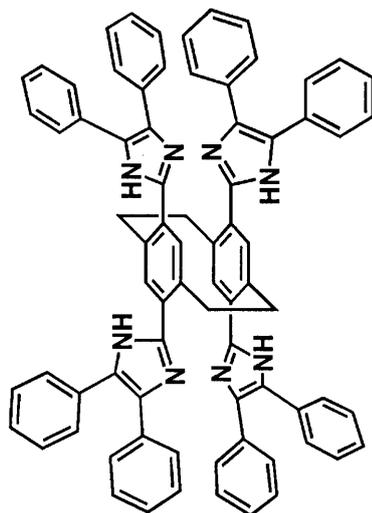
【化 3 0】



10



20



30

【 0 1 0 8】

・¹H-NMR(400MHz, C₆D₆) =7.85-784 (m, 4H), 7.61 (s, 2H), 7.44-7.42 (m, 2H), 7.37-7.35 (m, 7H), 7.19-7.17 (m, 4H), 7.07-6.90 (m, 18H), 6.78-6.75 (m, 7H), 5.04-4.97 (m, 2H), 3.38-3.32 (m, 2H), 3.05-2.98 (m, 2H), 2.74-2.68 (m, 2H),

40

更に、応用実施例 1 (TDPI [2.2] パラシクロファン) について、下記各項目の解析・特性試験を行ったので、それらの結果について説明する。

【 0 1 0 9】

(1) 結晶構造解析：

CCD搭載単結晶X線構造解析装置(ブルカー・エイエックス株式会社製、SMART APEX II)を用いて行った。該解析によって明らかにした分子構造は、図 1 に示すごとくであった。

【 0 1 1 0】

(2) 消色体の吸収スペクトル特性

50

下記仕様にしたがって、紫外 - 可視吸収スペクトル測定をした。

【0111】

応用実施例1で合成したTDPI[2.2]パラシクロファンをベンゼンに溶解し、 6.4×10^{-6} Mの濃度に調製した。この溶液を光路長10mmの石英製分光セルに入れてアルゴン雰囲気下にしたものを試料とした。

【0112】

図2に紫外 - 可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図2の結果から、400nmから短波長側に吸収帯を有していることを確認した。

【0113】

(3) フォトクロミック特性評価

上記(2)で調製した試料を用い、これに、UV-LED (最高照度1050 mW / cm²)を20 で1分間照射して発色させ、紫外 - 可視吸収スペクトル測定により得られた発色体のスペクトルを測定した。結果を図3に示す。なお、図3において、破線は照射前のスペクトルを示したものである。図3の結果から、応用実施例1のTDPI[2.2]パラシクロファンでは、紫外光照射により得られた発色体の可視光領域(420 ~ 700 nm)における極大吸収波長は590 nmであり、透過率は95%から12%に低下した。これは遮光下、静置することで消色し、再び光照射することで発色するフォトクロミズムを示した。

【0114】

(4) ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス

上記で調製した試料(25)について、分解分光測定装置(型式TSP-1000、株式会社ユニソク製)を用いて、波長355nmのナノ秒紫外レーザー(パルス幅:5 ns、出力:3 mJ)を照射して発色させるとともに、該発色体について可視・近赤外吸収スペクトルを測定した。当該結果を示す図4から、応用実施例1のTDPI[2.2]パラシクロファンでは、紫外光照射により、420nm付近に強い吸収帯、530nmから800nmの広域にかけてなだらかな吸収帯が生成することを確認した。

【0115】

また、図5には、上記試料(ベンゼン溶液)の420nmの吸収帯の時間減衰の様子を示す。図5の結果から、ナノ秒紫外レーザーの照射により生成した吸収帯は、ナノ秒紫外レーザーの照射停止後に25 において半減期86 msで速やかに減衰することを確認した。

【0116】

< 実施例2 >

4,7,12,15-テトラキス(4,5-ジ(3,4-ジメトキシフェニル)-1H-イミダゾール-2-イル)[2.2]パラシクロファン-(TMDPIH[2.2]パラシクロファン)の合成

TF[2.2]パラシクロファンを用いて、テトラキスTMDPIH[2.2]パラシクロファンを合成した。合成反応式を下記する。

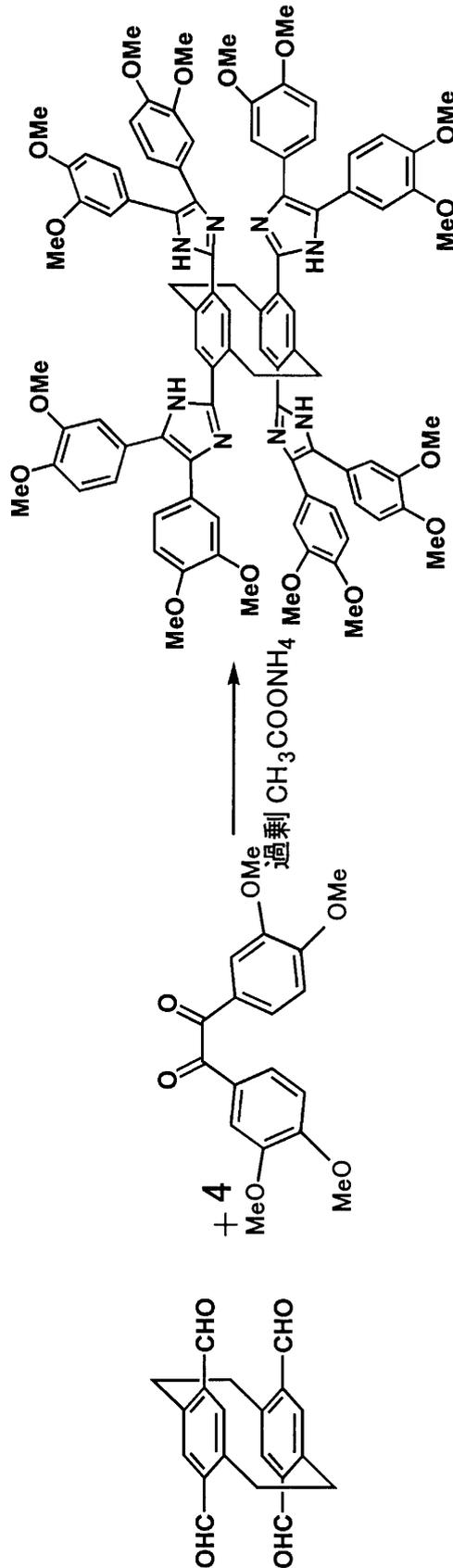
【0117】

10

20

30

【化 3 1】



10

20

30

40

【0118】

TF[2.2]パラシクロファン20.6 mg(0.064 mmol)に、3,3',4,4'-テトラメトキシベンジ
 ル90.4 mg(0.27 mmol)、酢酸 4mL、過剰の酢酸アンモニウム254.6 mg(3.3mmol)を加え
 、100 で35時間攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷し、アンモニア水に反応溶液を加
 えて中和し、生成した沈殿物をろ取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒

50

: 酢酸エチル / THF=3/1) 及びメタノールから再結晶することで白色固体を得た (34.5mg、34.4%)。

【 0 1 1 9 】

当該白色固体は、¹H-NMR測定結果からTMDPIH[2.2]であることが確認できた。当該NMR測定結果を下記する。

【 0 1 2 0 】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) =11.66 (s, 4H), 7.42 (s, 4H), 6.97 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 6.89 (s, 4H), 6.78 (s, 4H), 6.74 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 6.67 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 6.59 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 4.71-4.69 (m, 4H), 3.73 (s, 12H), 3.68 (s, 12H), 3.42 (s, 12H), 3.36 (s, 12H), 3.32-3.17 (m, 4H)

10

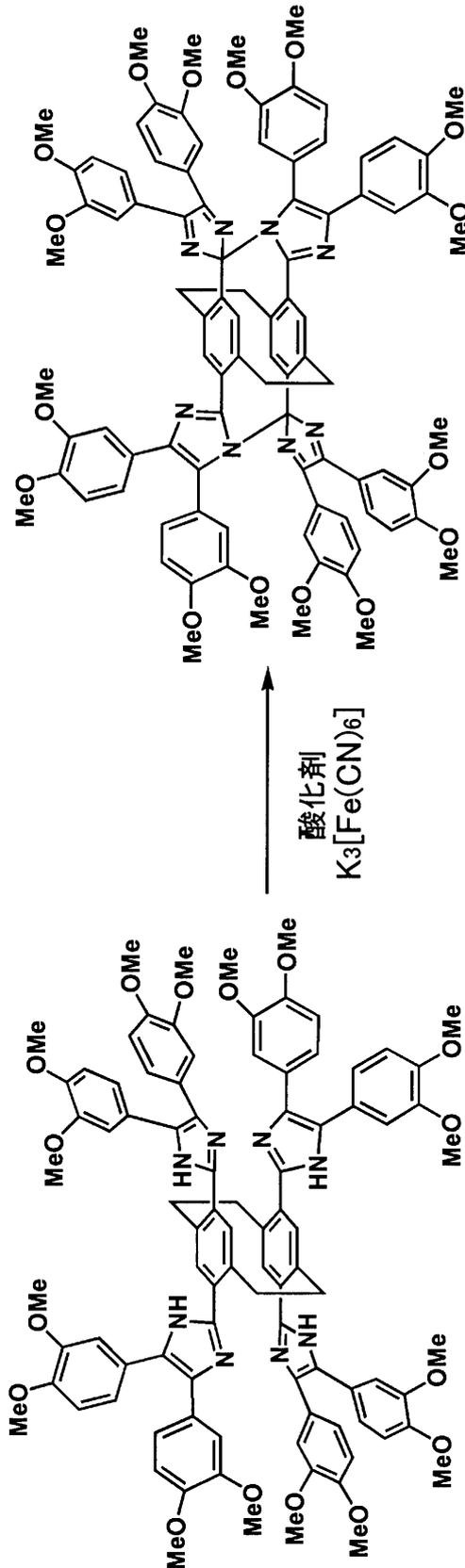
【 0 1 2 1 】

< 応用実施例 2 >

次に、実施例 2 で合成したTMDPIH[2.2]パラシクロファン 30.5mg (0.02mmol) をベンゼン150mLに加え、そこに水酸化カリウム587.8mg (10.5mmol)、フェリシアン化カリウム503.4mg (1.5mmol) を溶解させた水溶液50mLを加え、19時間室温で激しく攪拌した。攪拌終了後、ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮することにより白色固体 (23.5mg、77.3%) を得た。合成反応式を下記する。

【 0 1 2 2 】

【化 3 2】



10

20

30

40

【 0 1 2 3 】

当該合成物は、TMDPI[2.2]パラシクロファンであることが下記する 1H -NMR測定結果から確認できた。測定結果を下記する。

1H -NMR(400MHz, CD_3CN) = 7.49-6.49 (m, 28H), 4.92- 4.78(m, 1H), 3.90-3.85 (m, 12H), 3.75-3.61 (m, 24H), 3.45-3.44 (m, 8H), 3.14-3.13 (m, 4H), 3.32-3.08 (m, 4

50

H), 3.78-3.09 (m, 7H)

【0124】

更に、応用実施例1と同様、本応用実施例2についても、同様にして下記項目の特性試験をしたので、それらの結果について説明する。

【0125】

(1) 消色体の吸収スペクトル特性

応用実施例2で合成したTMDPI[2.2]パラシクロファンをベンゼンに溶解し、 6.0×10^{-6} Mの濃度に調製した。この溶液を光路長10mmの石英製分光セルに入れてアルゴン雰囲気下にしたものを試料とした。図6に紫外・可視吸収スペクトルの測定結果を示す。

【0126】

図6の結果から、400nm以上の可視光領域にも吸収帯を有していることを確認した。

【0127】

(2) フォトクロミック特性評価

上記で調製したTMDPI[2.2]パラシクロファンのベンゼン溶液を用い、応用実施例1と同じ条件で励起し、発色体の紫外・可視吸収スペクトル測定をした。結果を図7に示す。なお、図7において、破線は照射前のスペクトルを示したものである。図7の結果から、応用実施例2のTMDPI[2.2]パラシクロファンでは、紫外光照射により得られた発色体の可視光領域(420~700 nm)における極大吸収波長は670 nmであり、透過率は95%から11%に低下した。その結果、肉眼では青色に見える。すなわち、明瞭なフォトクロミズムを示した。

【0128】

(3) ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス

実施例1と同じ条件で行った。図8に可視・近赤外吸収スペクトルを測定した結果を示す。図8の結果から、応用実施例2は、紫外光照射により、前述した無置換体である応用実施例1の発色体の吸収スペクトルと比較すると、420~500nmにかけて吸収域が広がり、スペクトルの形状の変化を確認した。その結果、肉眼では緑色に見える。

【0129】

また、図9に、応用実施例2のベンゼン溶液の420nmの吸収帯の時間減衰の様子を示す。図9の結果から、前述した無置換体である応用実施例1の半減期よりも長い半減期(522 ms)で減衰することを確認した。これはまた、TMDPI[2.2]パラシクロファンが太陽光や室内光でも着色し、肉眼で緑色から青色への色調変化が確認できた。すなわち、明瞭なフォトクロミズムを示した。

【0130】

< 実施例3 >

4,7,12,15-テトラキス(4,5-ジ(4-t-ブチルフェニル)-1-H-イミダゾール-2-イル)[2.2]パラシクロファン(TBDPIH[2.2]パラシクロファン)の合成:

TF[2.2]パラシクロファンを用いて、下記に示すような合成経路に従い、TBDPIH[2.2]パラシクロファンを合成した。合成経路を以下に示す。

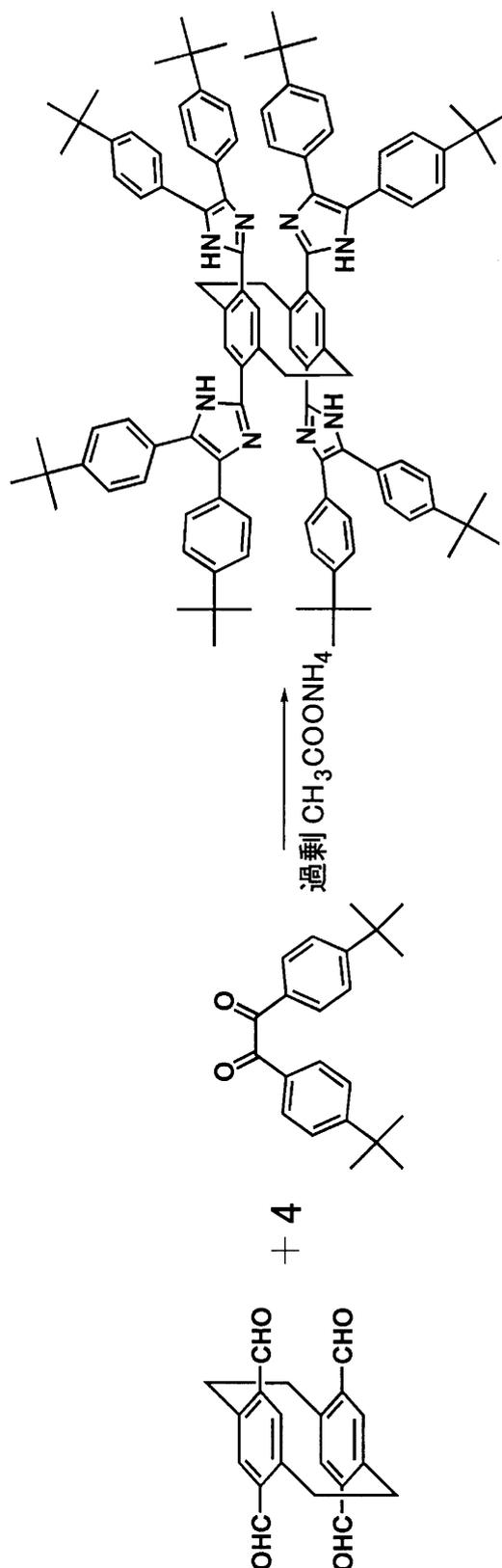
【0131】

10

20

30

【化 3 3】



10

20

30

40

【 0 1 3 2】

TF[2.2]パラシクロファン5.5mg (0.017mmol) に、1,2-ビス(4-t-ブチルフェニル)エタン-1,2-ジオン22.5mg (0.07mmol)、酢酸 1 mL、過剰の酢酸アンモニウム94.2mg (72 mmol) を加え、100 °C で一晩攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷し、アンモニア水に反応溶液を加えて中和し、生成した沈殿物をろ取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 : ジクロロメタン / 酢酸エチル = 6 / 1)により精製を行い、白色固体 (14.6mg

50

、55.5%)を得た。

【0133】

該白色固体は、下記する¹H-NMRの測定結果からTBDPIH[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

・¹H-NMR(400MHz, CD₂Cl₂) =9.12 (s, 4H), 7.29-7.00 (m, 36H), 4.29-4.28 (m, 4H), 3.12-3.10 (m, 4H), 1.21 (s, 72H)

【0134】

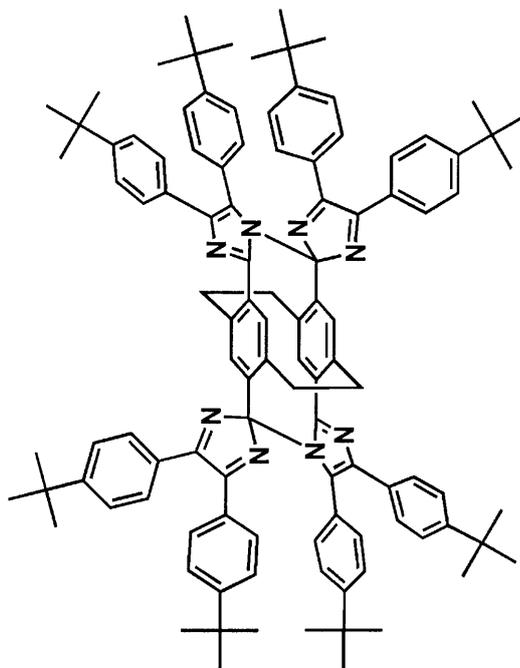
< 応用実施例 3 >

上記の実施例 3 で合成したTBDPIH[2.2]パラシクロファン6.3mg (0.004mmol) をベンゼン5mLに加え、そこに水酸化カリウム1.0g (17.8mmol)、フェリシアン化カリウム552.6mg (1.68mmol) を溶解させた水溶液6mLを加え、38時間室温で激しく攪拌した。攪拌終了後、ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮することにより白色固体 (4.7mg、74.8%) を得た。合成反応式を下記する。

10

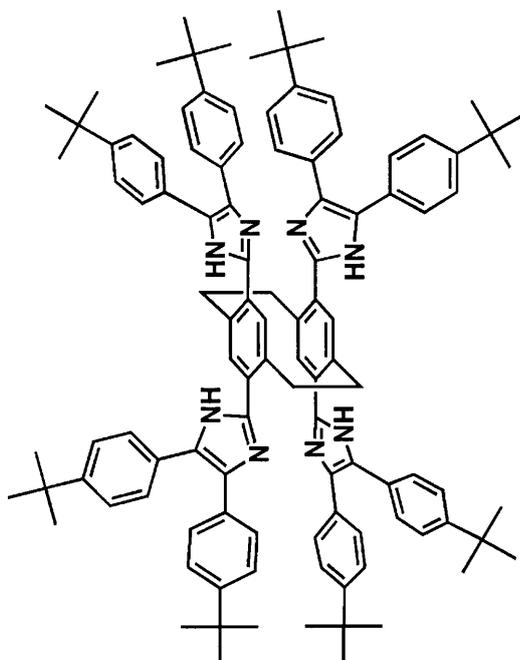
【0135】

【化 3 4】



10

20



30

40

【 0 1 3 6 】

該合成物は、下記する $^1\text{H-NMR}$ 測定結果から、TBDPI[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) =7.44-7.35 (m, 9H), 7.28-7.19 (m, 17H), 7.12-6.88 (m, 10H), 4.82-4.77 (m, 2H), 3.28-3.08 (m, 6H), 1.36 (s, 18H), 1.31 (s, 18H), 1.19 (s, 18H), 1.12 (s, 18H)

50

【 0 1 3 7 】

更に、応用実施例 1 と同様、本応用実施例 3 についても、同様にして下記項目の特性試験をしたので、それらの結果について説明する。

【 0 1 3 8 】

(1) 消色体の吸収スペクトル特性：

応用実施例 3 で合成した TBDPI [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルを、紫外 - 可視吸収スペクトル測定により確認した。応用実施例 3 の合成物をベンゼンに溶解し、 7.5×10^{-6} M の濃度に調製した。この溶液を光路長 10mm の石英製分光セルに入れてアルゴン雰囲気下にしたものを試料とした。

【 0 1 3 9 】

図 1 0 に紫外 - 可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図 1 0 の結果から、TBDPI [2.2] パラシクロファンは、330 ~ 550 nm にかけてモル吸光係数 () が前述した無置換体である TDPI [2.2] パラシクロファンとほぼ同程度の値を示した。

【 0 1 4 0 】

(2) フォトクロミック特性：

上記で調製した応用実施例 3 のベンゼン溶液を用い、実施例 1 と同じ条件で励起し、発色体の紫外 - 可視吸収スペクトル測定をした。結果を図 1 1 に示す。なお、図 1 1 において、破線は照射前のスペクトルを示したものである。図 1 1 の結果から、応用実施例 3 は、紫外光照射により得られた発色体の可視光領域 (420 ~ 700 nm) における極大吸収波長は 607 nm であり、透過率は 95% から 25% に低下した。すなわち、明瞭なフォトクロミズムを示した。

【 0 1 4 1 】

(3) ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス

また、測定に関しても実施例 1 と同じ条件で行った。図 1 2 に可視・近赤外吸収スペクトルを測定した結果を示す。図 1 2 の結果から、TBDPI [2.2] パラシクロファンの紫外光照射による発色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である TDPI [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルと類似し、わずかに TBDPI [2.2] パラシクロファンの方が長波長シフトしていることを確認した。

【 0 1 4 2 】

また、図 1 3 には、TBDPI [2.2] パラシクロファンのベンゼン溶液の 420nm の吸収帯の時間減衰の様子を示す。図 1 3 の結果から、前述した無置換体である TDPI [2.2] パラシクロファンの半減期よりも短い半減期 (40ms) で減衰することを確認した。

【 0 1 4 3 】

< 応用比較例 1 ~ 2 >

下記一般式 [A] で表される化合物 (応用比較例 1)、下記式 [B] で表される化合物 (応用比較例 2) について、応用実施例 1 と同様の方法で応用比較例 1 の化合物は 6.3×10^{-6} M、比較例 2 の化合物は 2.9×10^{-5} M の濃度に溶液を調製し、発色体の紫外 - 可視吸収スペクトル測定をした。結果を図 1 4 および図 1 5 に示す。なお、図 1 4 および図 1 5 において、破線は照射前のスペクトルを示したものである。図 1 4 の結果から、比較例 1 の化合物では、紫外光照射により得られた発色体の可視光領域 (420 nm ~ 700 nm) における極大吸収波長は 557 nm であり、透過率の低下は 95% から 90% とわずかであった。すなわち、明瞭なフォトクロミズムは示さなかった。また、比較例 2 の化合物では、図 1 5 の結果から、紫外光照射前後でスペクトルの変化は確認できなかった。

【 0 1 4 4 】

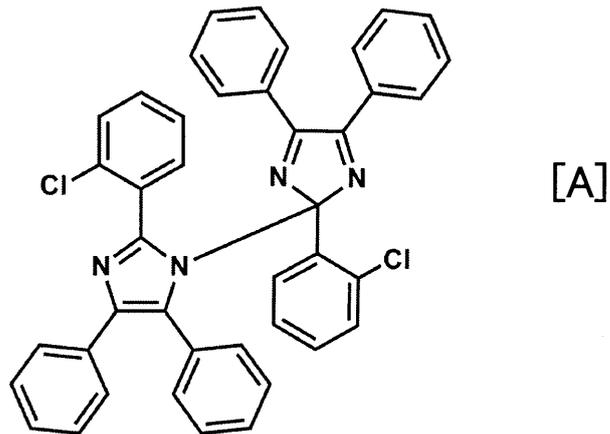
10

20

30

40

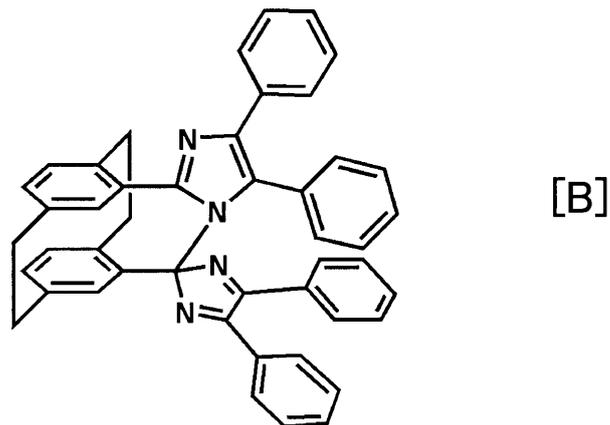
【化 3 5】



10

【 0 1 4 5】

【化 3 6】



20

【 0 1 4 6】

なお、各実施例および比較例のフォトクロミック化合物について、透過率を着色体の極大吸収波長とともに表 1 に示す。

30

【 0 1 4 7】

【表 1】

	着色体の 極大吸収波長	消色体の 透過率	発色体の 透過率
	(nm)	(%)	(%)
応用実施例 1	590	95	12
応用実施例 2	670	95	11
応用実施例 3	607	95	25
応用比較例 1	557	95	90
応用比較例 2	756	95	95

40

【 0 1 4 8】

< 製品応用例 >

ポリメチルメタクリレート (PMMA) (和光純薬工業株式会社) にリン酸トリクレシル 1.5 当量を均一に溶解し、これに応用実施例 2 で得られたテトラキス TMDPI [2.2] パラシクロファンを PMMA (樹脂固形分) に対して 5% となるように調合し、これにクロロホルムを加えて均一分散するまで十分に攪拌した。この樹脂溶液をガラス基板上に乾燥膜厚 10 μm になるように均一に塗布し、クロロホルムが完全に除去するまで乾燥してフォトクロミック薄膜を得た。このフォトクロミック薄膜を試料として応用実施例 1 と同様の方法で発色体の紫

50

外 - 可視吸収スペクトル測定をした。結果を図 16 に示す。なお、図 16 において、破線は照射前のスペクトルを示したものである。本製品応用例のテトラキスTMDPI[2.2]パラシクロファンは、ベンゼン溶液と同様に、固相のPMMA樹脂中においても、透過率は92%から4%に低下した。これは遮光下、静置することで消色し、再び光照射することで発色する明瞭なフォトクロミズムを示すものである。また、可視光においても同様に発色し、緑色から青色への色調変化を確認した。

【0149】

上記結果から、本発明の化合物は高分子マトリックス中においても発色濃度の高いフォトクロミズムを示し、さらに、光照射により、一分子での色調変化を見ることも可能であり、フォトクロミズムを利用したデバイス開発に新しい選択肢を提供することができる

10

【0150】

なお、各実施例のイミダゾリル基導入の出発原料としたTF[2.2]パラシクロファンは、下記のようにして合成したものである(図17参照)。当該TF[2.2]パラシクロファンの合成方法はこれに限られるものではない。

【0151】

図17の各化学一般式におけるMeはメチル基を、Acはアセチル基を、それぞれ意味する。

【0152】

・ステップ(1) : 4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファンの合成 :

20

4,15-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン150.9 mg(0.38 mmol)、酢酸エチル10 mL、メタノール1 mL、パラジウム炭素30 mgを加え、水素雰囲気下、室温で2時間攪拌した。攪拌終了後、セライト(登録商標:以下同じ。)ろ過して溶媒を減圧留去し、塩化メチレンに溶解させ、イオン交換水で洗浄後、溶媒を減圧留去することで白色固体を得た(86.6 mg、収率95.7%)。

【0153】

該白色固体は、下記する¹H-NMR測定結果から、4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (ppm) 6.43 (2H, d, J = 7.4 Hz), 6.39 (2H, d, J = 7.4 Hz), 6.25 (2H, s), 3.39 (2H, d, J = 9.2 Hz), 2.90-3.05 (6H, m), 6.60 (2H, s), 6.51 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.49 (2H, d, J = 9.2 Hz), 4.69 (2H, d, J = 12.6 Hz), 4.57 (2H, brd, J = 12.6 Hz), 3.40 (2H, d, J = 9.6 Hz), 3.10 (2H, d, J = 10.0 Hz), 3.06 (2H, d, J = 10.8 Hz), 2.98 (2H, d, J = 10.0 Hz), 2.35 (2H, br, -OH)

30

【0154】

・ステップ(2) 4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル[2.2]パラシクロファンの合成 :

上記ステップ(1)で合成した4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファン 1.74 g(7.4 mmol)に、塩化メチレン20 mLを加え、-20 ~ -30 °Cまで冷却した。オキサリルクロリド1 mL(11.7 mmol)を少しずつ滴下し、塩化アルミニウム(III)1.6 g(12 mmol)を加え30分間攪拌した。攪拌終了後、反応液を氷-塩化カルシウム水溶液に少しずつ注いでクエンチし、塩化メチレンで抽出し溶媒を減圧留去することで黄色油状物を得た。

40

【0155】

50 mLナスフラスコに上記で得られた黄色油状物とクロロベンゼン15 mLを加え、5時間加熱還流した。室温に戻した後、氷浴下で攪拌しながらメタノール15 mLを加え、室温で一晩攪拌した。その後、2時間加熱還流し、溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:クロロホルム/ヘキサン=2/1)によって精製し、黄色固体を得た(1.3 g、収率60.2%)。

【0156】

・ステップ(3) 4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル-12-ホルミル[2.2]パラシクロファンの合成 :

上記ステップ(2)で合成した4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル[2.2]パラシクロフ

50

アン1.26 g(4.27 mmol)、塩化メチレン10 mLを加え、氷浴下で攪拌しながら、四塩化チタン(IV) 1.2 mL(10.9 mmol)を少しずつ滴下し、ジクロロメチルメチルエーテル0.9 mL(10.2 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後反応液をイオン交換水に少しずつ滴下し、1時間攪拌した。これを塩化メチレンで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄後、溶媒を減圧留去した。減圧留去後の反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒：塩化メチレン/酢酸エチル=50/1)によって精製し、白黄色固体を得た(1.26 g、収率91.3%)。

【0157】

・ステップ(4) 4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成：

上記ステップ(3)で合成した4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル-12-ホルミル[2.2]パラシクロファン502.6 mg(1.56 mmol)を加えTHF10 mLに溶解し、ついで氷浴下で攪拌しながら、水素化リチウムアルミニウム244 mg(6.43 mmol)を加え、2時間還流した。還流終了後、氷浴中でイオン交換水0.2 mL、水酸化ナトリウム水溶液0.2 mL、イオン交換水0.6 mLを加え、室温で10分攪拌後、析出した白色固体を濾別し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をさらに水で洗浄し、ろ取することで白色固体(441.5 mg、収率95.6%)を得た。

【0158】

・ステップ(5) 4,15-ジメチル-7,12-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファンの合成：

上記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン103.6 mg(0.35 mmol)、塩化メチレン48 mL、ジエチルエーテル20 mLを加え、氷浴下で三臭化リン0.1 mL(1.05 mmol)を加えて室温で45分間攪拌した。攪拌終了後、セライトろ過し、有機層をイオン交換水で洗浄した後溶媒を減圧留去することでクリーム色の固体を得た(125.9 mg、収率85.3%)。

【0159】

・ステップ(6) 4,7,12,15-テトラキス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファンの合成：

上記ステップ(5)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン23.6 mg(0.056 mmol)、四塩化炭素10 mLを加え溶解し、N-プロモスクシンイミド30.9 mg(0.173 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル1.3 mg(0.008 mmol)を加え11時間還流した。攪拌終了後、室温まで放冷し、析出物をろ取りイオン交換水で洗浄することでクリーム色の固体を得た(5.5 mg、収率17%)。

【0160】

・ステップ(7) 4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成：

上記(6)で合成した4,7,12,15-テトラキス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン27.3 mg(0.047 mmol)、酢酸4 mL、酢酸ナトリウム201.1 mg(2.45 mmol)を加え16.5時間還流した。還流終了後、室温まで放冷し、塩化メチレンで抽出、イオン交換水で洗浄し、溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=2/1)によって精製し、白黄色固体を得た(2.8 mg、収率12%)。

【0161】

該白黄色固体の核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)による下記測定結果から、4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) 6.48 (4H, s), 5.16 (4H, d, $J = 12.4$ Hz), 4.89 (4H, d, $J = 12.4$ Hz), 3.90 (4H, dd), 3.00 (4H, dd), 2.04 (12H, s)

【0162】

・ステップ(5') 4,15-ジメチル-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成：

前記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン401.4 mg(1.35 mmol)にピリジン5 mL、無水酢酸5 mLを加え、室温で1.5

10

20

30

40

50

時間攪拌した。氷浴下、反応液をイオン交換水に滴下し、析出物をろ取、イオン交換水で洗浄することで白色固体を得た(476.1 mg、収率92.4%)。

【0163】

・ステップ(6') 4,15-ビス(プロモメチル)-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成:

上記ステップ(5')で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン301.0 mg (0.79 mmol)を四塩化炭素20 mLに溶解し、N-プロモスクシンイミド 391.7 mg(2.2mmol)、アゾビスイソブチロニトリル3.3 mg(0.002 mmol)を加え28時間加熱攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷後、有機層をイオン交換水で洗浄し、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た(426.6 mg)。

【0164】

・ステップ(7') 4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成:

上記ステップ(6')で合成した4,15-ビス(プロモメチル)-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン944.0 mg (1.75 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド70 mL、テトラブチルアンモニウムプロミド226 mg (0.70 mmol)、酢酸カリウム814 mg (8.29 mmol)を加え4時間還流を行い溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ジクロロメタン/酢酸エチル=20/1)によって精製し、黄色固体を得た(50.2 mg)。

【0165】

該黄色固体の核磁気共鳴(¹H-NMR)による下記測定結果から、4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (ppm) 6.48 (4H, s), 5.16 (4H, d, J = 12.4 Hz), 4.89 (4H, d, J = 12.4 Hz), 3.90 (4H, dd), 3.00 (4H, dd), 2.04 (12H, s)

【0166】

・ステップ(8) 4,7,12,15-テトラキス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成:

前記ステップ(7)で合成した4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン211.5 mg (0.43 mmol)をジクロロメタン1 mlに溶かし、メタノール5 ml、イオン交換水5 ml、トリエチルアミン3 mlを加え、60 で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒を減圧留去後、水、ジクロロメタンで固体を洗浄することで白橙色固体を得た(98.0 mg、収率70.1%)。

【0167】

・ステップ(9) TF[2.2]パラシクロファンの合成:

上記ステップ(8)で合成した4,7,12,15-テトラキス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン64.3 mg(0.2 mmol)、1,4-ジオキササン60 mL、二酸化マンガン773.1 mg(8.9 mmol)を加え、60 で2時間攪拌した。攪拌終了後、セライトろ過し、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た(44.4 mg、収率70.8%)。

【0168】

該白色固体は、下記する¹H-NMR測定結果から、目的物であるTF[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (ppm) 9.91 (4H, s), 7.13 (4H, s), 4.15 (4H, dd, J = 13.0, 3.8 Hz), 3.25 (4H, dd, J = 13.0, 3.8 Hz)

【0169】

当然、前記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンから、上記ステップ(5')~(7')を経て合成した上記4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンを上記ステップ(8)で使用できるのは勿論である。

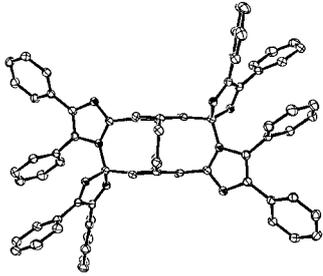
10

20

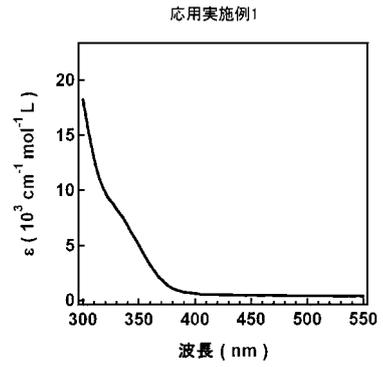
30

40

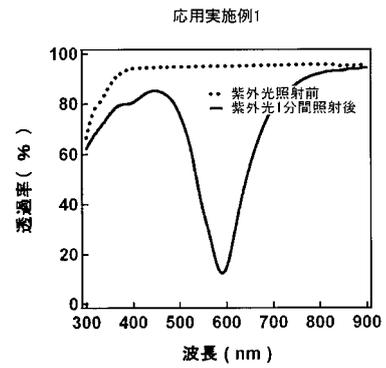
【 図 1 】



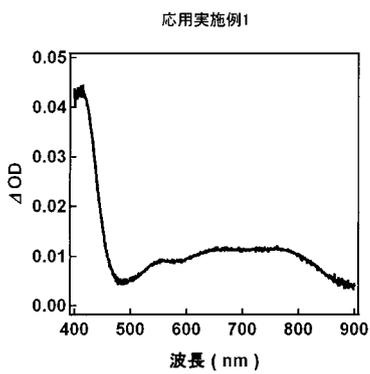
【 図 2 】



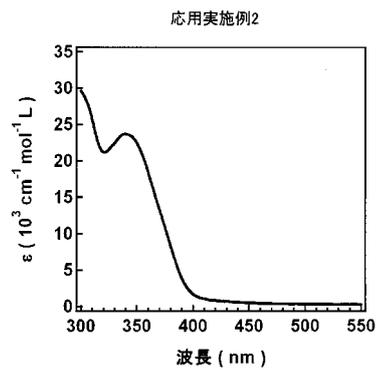
【 図 3 】



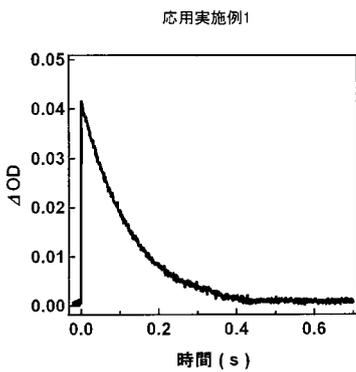
【 図 4 】



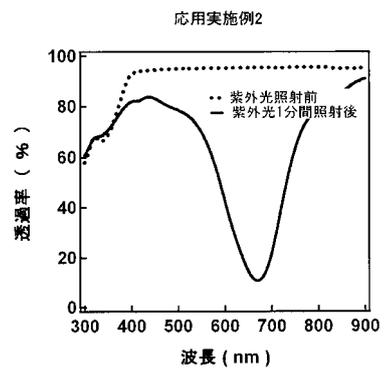
【 図 6 】



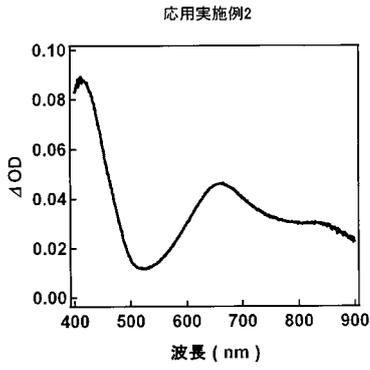
【 図 5 】



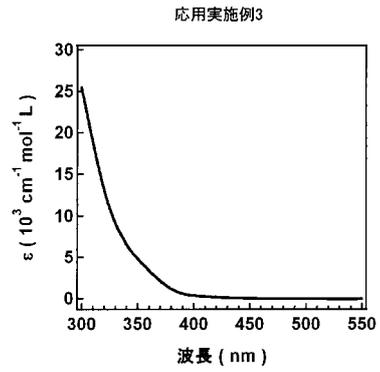
【 図 7 】



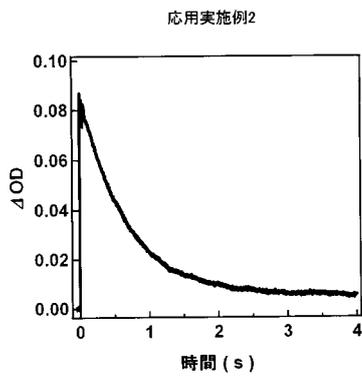
【 図 8 】



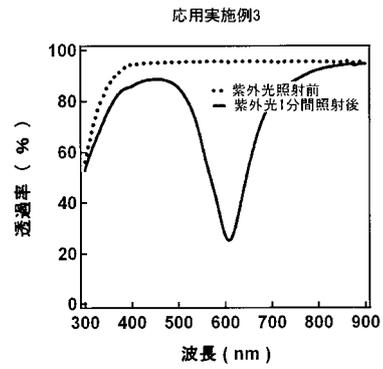
【 図 1 0 】



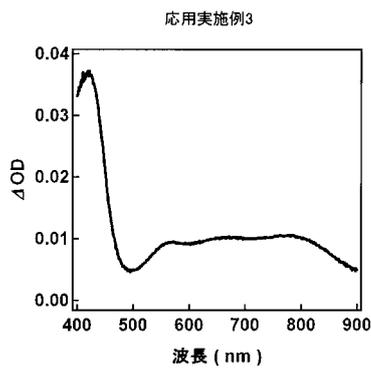
【 図 9 】



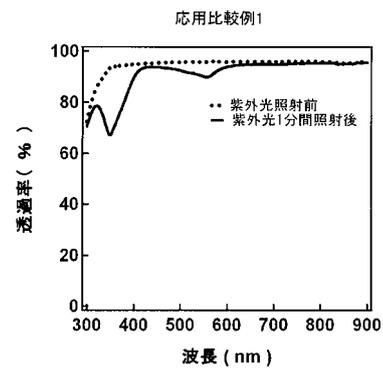
【 図 1 1 】



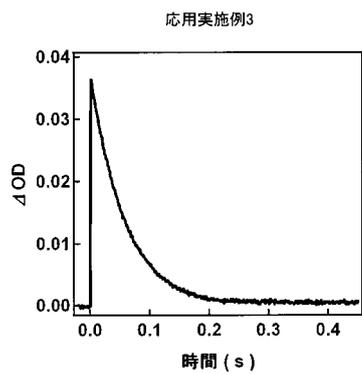
【 図 1 2 】



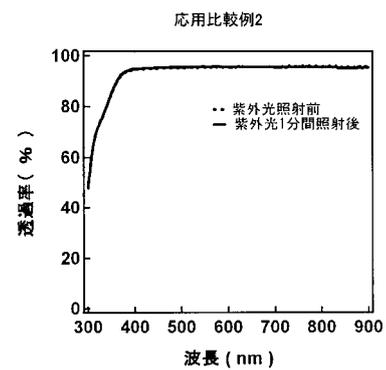
【 図 1 4 】



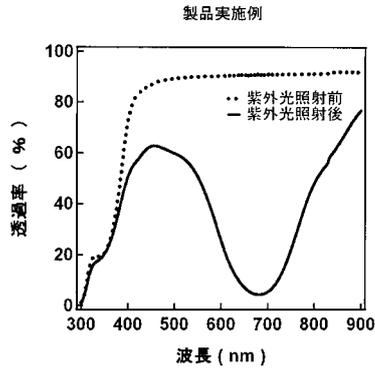
【 図 1 3 】



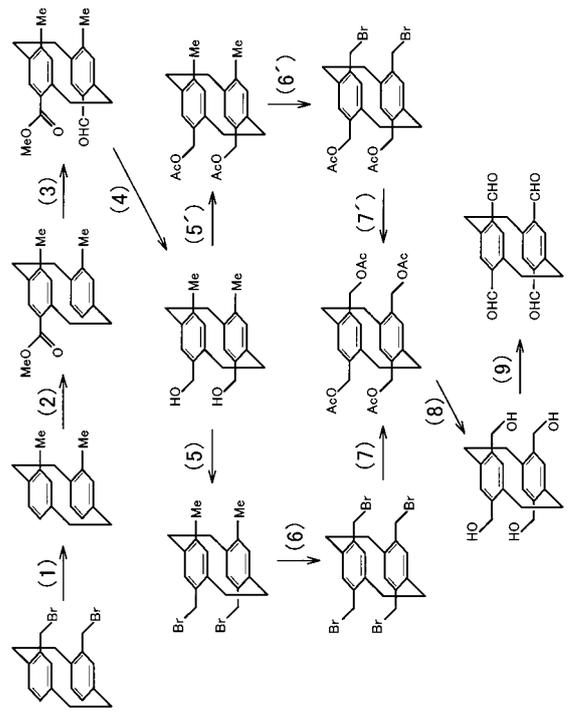
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 阿部 二郎
神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番13号
- (72)発明者 加藤 裕久
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内
- (72)発明者 清水 武洋
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内
- (72)発明者 中川 由紀
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内