

(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2015-189765

(P2015-189765A)

(43) 公開日 平成27年11月2日(2015.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 233/64 (2006.01)	C07D 233/64 101	2H148
C09K 9/02 (2006.01)	C09K 9/02 B	4C050
C07D 487/20 (2006.01)	C07D 487/20 CSP	4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	
C08K 5/3447 (2006.01)	C08K 5/3447	

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-83158 (P2014-83158)
 (22) 出願日 平成26年3月28日 (2014.3.28)

(71) 出願人 591045677
 関東化学株式会社
 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
 (72) 発明者 阿部 二期
 神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番13号
 (72) 発明者 山下 裕明
 神奈川県座間市6丁目34番1号エステスクエア小田急相模原601
 (72) 発明者 土屋 和彦
 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

最終頁に続く

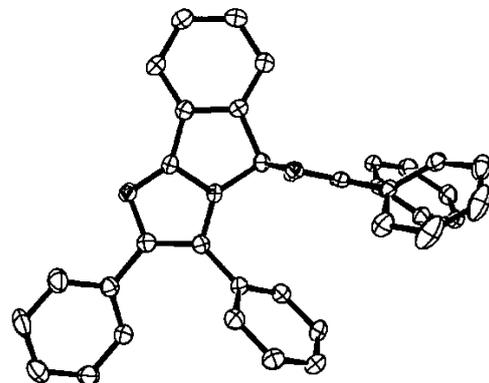
(54) 【発明の名称】 ペンタアリアルピイミダゾール化合物および該化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のフォトクロミック化合物は、発消色速度・耐久性の観点から十分とはいえない、製造工程数が多いといった問題があった。本発明では、高速な発消色反応と高い耐久性を併せ持ち、さらには低コストで合成できることをも実現し、工業的に利用可能なフォトクロミック化合物を提供する。

【解決手段】 本発明の化合物は、ジアリアルイミダゾリルラジカルをアリアル基のオルト位に導入することが特徴であり、当該化合物がフォトクロミック特性を有すること、また、高速な発消色反応と高い耐久性を併せ持つフォトクロミック化合物を実現する。さらには、低コストで合成できることをも実現し、工業的利用がより可能なフォトクロミック化合物を提供する。

【選択図】 図1

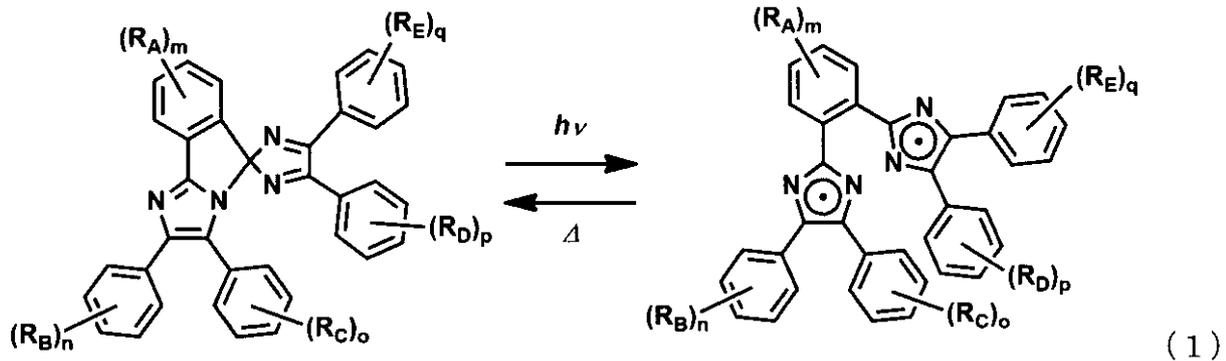


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】

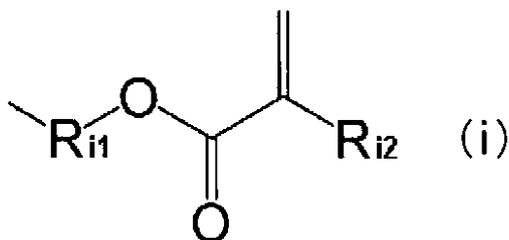


10

20

式中、5個のアリール基は、置換基 $R_A \sim R_E$ を有しないまたは有し、 m は 1 ~ 4 の整数であり、 $n \sim q$ は、それぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_A は、互いに独立して同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基およびカルバゾール基、ならびに炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状の、アルキル基、アルキルアミノ基およびアルコキシ基、ならびに $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$ 基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$ 基および $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$ 基 (ここで、 $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ は、互いに独立して同一または異なり、 $Y_1 \sim Y_3$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基またはアルキレン基を表し、 $Z_1 \sim Z_3$ は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 の直鎖状もしくは分枝状のアルコキシ基を表す)、互いに結合して環を形成した芳香環、複素環、脂環式環からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基であり、置換基 $R_B \sim R_F$ は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基 R_A と同一の意味を有する置換基、ならびに下記部分構造式 (i)

【化 2】



30

(ここで、 R_{i1} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 R_{i2} は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す) で表される置換基、からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基であり、前記アリール基が有する置換基は、結合している炭素原子および他の置換基と一体となって脂肪族環または芳香環を形成しないまたは形成し、該環上にさらに前記アリール基の有する置換基と同一の意味を有する置換基を有しないまたは有する、で表される化合物。

40

【請求項 2】

一方のジアリールイミダゾール部位と、他方のジアリールイミダゾール部位との構造が異なり非対称である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

置換基 $R_A \sim R_E$ が、水素、メチル基、メトキシ基、ニトロ基およびシアノ基から選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物を含有するフォトクロミック材料。

【請求項 5】

50

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物を含有する溶媒。

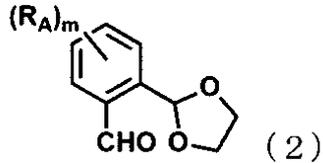
【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物を含有する樹脂。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物の製造方法であって、下記一般式 (2)

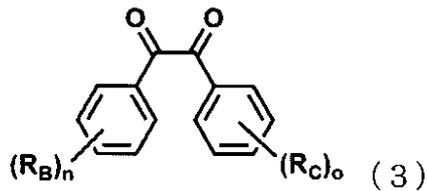
【化 3】



10

(ここで、式中のアリール基は、置換基 R_A を有しないまたは有し、 m は、1 ~ 4 の整数であり、置換基 R_A は互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_A と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、下記一般式 (3)

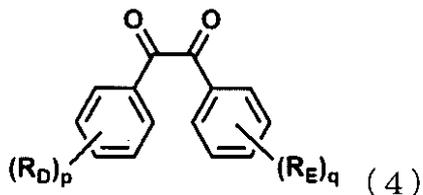
【化 4】



20

(ここで、式中 2 個のアリール基は、置換基 R_B および R_C を有しないまたは有し、 n および o はそれぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_B および R_C は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_B および R_C と同一の意味を有する) および / または下記一般式 (4)

【化 5】



30

(ここで、式中 2 個のアリール基は、置換基 R_D および R_E を有しないまたは有し、 p および q はそれぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_D および R_E は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_D および R_E と同一の意味を有する) で表される 1, 2 - ジケトンを含む任意のベンジル誘導体とを反応させる、前記製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ペンタアリールピイミダゾール化合物および該化合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、高速な発消色特性と高い耐久性を併せ持ち、また、安価に製造することが可能であり、さらには発色の色調および濃度の精密制御が可能となる、ペンタアリールピイミダゾール化合物および分子設計と合成の自由度が高い該化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトクロミズムを示すフォトクロミック化合物として、ヘキサアリールビスイミダゾール (以下、「HABI」ともいう) (非特許文献 1)、ジアリールエテン (特許文献 1

50

)、スピロオキサジン(特許文献2)などが知られており、これらの化合物は、光照射によって可逆な着色を示すことから、調光材料への応用(特許文献3)や光記録材料への応用(特許文献4および5)を目指した研究が盛んに行われている。

【0003】

ヘキサアリアルビスイミダゾール(HABI)は、紫外光照射により、反応性の高いラジカル種であるトリアリアルイミダゾリルラジカル(以下、「TAIR」ともいう)を生成することから、従来、光重合開始剤として幅広く利用されてきた(特許文献6~8)。

【0004】

フォトクロミック化合物には、光照射によって異性化後、波長の異なる光を照射することで元の構造へと可逆的に戻るP型フォトクロミック化合物、光照射によって異性化後、熱反応によって数時間から数分かけて元の構造へと可逆的に戻るT型フォトクロミック化合物が知られている。

しかし、これら従来のフォトクロミック化合物は、構造の異なる異性体間を行き来するために、消色反応に少なくとも数分から数秒の時間を要するという問題点があった。また、HABIでは、炭素-窒素結合が開裂して生成する2つのトリアリアルイミダゾリルラジカルが媒体中に拡散して、ラジカルの再結合に時間がかかるため、消色反応速度が遅く、また繰り返し耐久性などの経時安定性に劣るなどの問題点を有していた。

【0005】

この問題を解決するための一つの試みとして、2分子のトリアリアルイミダゾリルラジカルをナフタレンの1位と8位に導入した分子(1-NDP I-8-TPI-ナフタレン)の合成が報告されている(非特許文献2)。これは、専ら2つのナフタレン骨格とイミダゾリルラジカルが共役して共鳴構造をとることにより発色体を安定化してラジカルの拡散を抑制するものであり、消色速度の観点から十分とはいえない面があるばかりでなく、安定化されたラジカル種である発色体が周囲の媒体から水素引き抜き反応を起こして劣化するという重大な問題点を有していた。

【0006】

さらなる問題を解決する手段として、トリアリアルイミダゾリルラジカルをパラシクロファンに導入されたpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの合成が報告されている(特許文献9)。これは、2つのトリアリアルイミダゾリルラジカル(TAIR)を、TAIRと共役しない架橋基によって束縛することにより、熱安定性と経時安定性に優れ、高速な発消色反応と高い発色濃度を実現したものであるが、未だ、用途によっては、発消色速度・耐久性の観点から十分といえるものではなかった。

また、製造工程数が多いことや[2.2]パラシクロファンが高価であることから製造コストを要し、工業的な利用という観点において問題を有していた。

【0007】

その他、可視光領域の光源の照射により発色し、発色濃度や消色速度を制御した共役架橋基による2つのトリアリアルイミダゾリルラジカル(TAIR)の合成も報告されている(特許文献10)。これは、幅広い可視光領域の光源にて高い発色濃度を実現したものであるが、上記pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンと同様に、発消色速度・耐久性の観点から十分とはいえない、製造工程数が多いといった問題を有していた。

【0008】

【特許文献1】 特開2005-325087号公報

【特許文献2】 特開2005-266608号公報

【特許文献3】 特開2005-215640号公報

【特許文献4】 特開2000-112074号公報

【特許文献5】 特開平08-245579号公報

【特許文献6】 特開2008-089789号公報

【特許文献7】 特開2005-309442号公報

【特許文献8】 特開平08-292573号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 9】 WO2010/061579

【特許文献 10】 特開 2012-201655 号公報

【非特許文献 1】 Hayashi, T.; Maeda, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960, 33, 565-566.

【非特許文献 2】 Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J., Org. Lett. 2008, 10, 3105-3108.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって本発明は上記の問題点を解消し、高速な発消色反応と高い耐久性を併せ持ち、さらには低コストで合成できることをも実現し、工業的に利用可能なフォトクロミック化合物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねる中で、ジアリールイミダゾリルラジカルを、アリール基のオルト位に導入することで、当該化合物がフォトクロミック特性を有すること、さらには高速な発消色反応と高い耐久性を有することを見出した。

これにより、少ない製造工程数かつ低廉な原料で合成できることをも見出した。そしてさらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

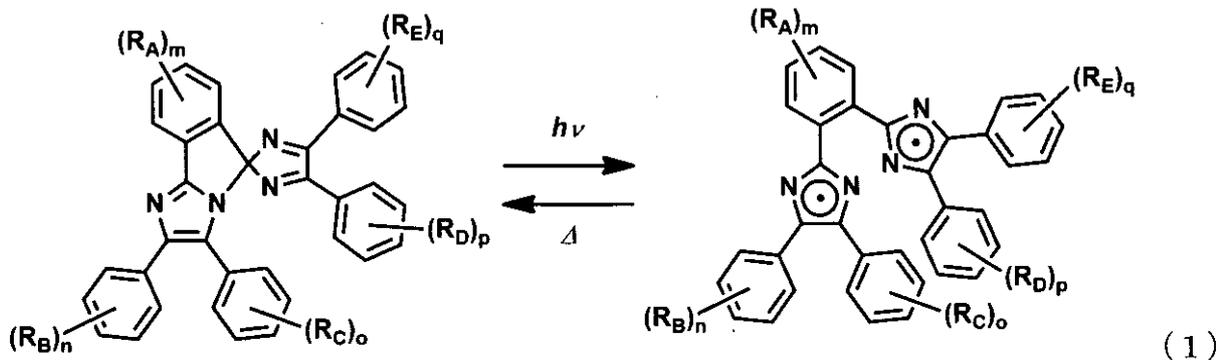
【0011】

20

すなわち、本発明は、

[1] 下記一般式(1)

【化1】

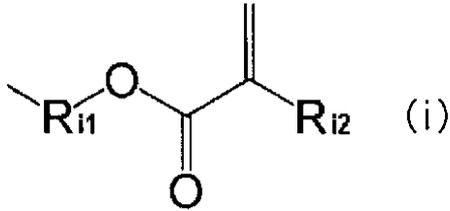


30

式中、5個のアリール基は、置換基 $R_A \sim R_E$ を有しないまたは有し、 m は 1 ~ 4 の整数であり、 $n \sim q$ は、それぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_A は、互いに独立して同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基およびカルバゾール基、ならびに炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状の、アルキル基、アルキルアミノ基およびアルコキシ基、ならびに $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$ 基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$ 基および $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$ 基 (ここで、 $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ は、互いに独立して同一または異なり、 $Y_1 \sim Y_3$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基またはアルキレン基を表し、 $Z_1 \sim Z_3$ は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 の直鎖状もしくは分枝状のアルコキシ基を表す)、互いに結合して環を形成した芳香環、複素環、脂環式環からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基であり、置換基 $R_B \sim R_F$ は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基 R_A と同一の意味を有する置換基、ならびに下記部分構造式 (i)

40

【化 2】



(ここで、 R_{i1} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 R_{i2} は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す) で表される置換基、からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基であり、前記アリール基が有する置換基は、結合している炭素原子および他の置換基と一体となって脂肪族環または芳香環を形成しないまたは形成し、該環上にさらに前記アリール基の有する置換基と同一の意味を有する置換基を有しないまたは有する、で表される化合物に関する。

[2] 一方のジアリールイミダゾール部位と、他方のジアリールイミダゾール部位との構造が異なり非対称である、[1] に記載の化合物に関する。

[3] 置換基 $R_A \sim R_E$ が、水素、メチル基、メトキシ基、ニトロ基およびシアノ基から選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基である、[1] または [2] に記載の化合物に関する。

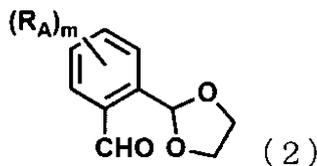
[4] [1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物を含有するフォトクロミック材料に関する。

[5] [1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物を含有する溶媒に関する。

[6] [1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物を含有する樹脂。

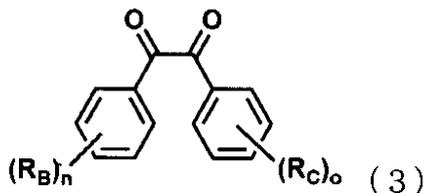
[7] [1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物の製造方法であって、下記一般式 (2)

【化 3】



(ここで、式中のアリール基は、置換基 R_A を有しないまたは有し、 m は、1 ~ 4 の整数であり、置換基 R_A は互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_A と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、下記一般式 (3)

【化 4】



(ここで、式中 2 個のアリール基は、置換基 R_B および R_C を有しないまたは有し、 n および o はそれぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_B および R_C は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_B および R_C と同一の意味を有する) および / または下記一般式 (4)

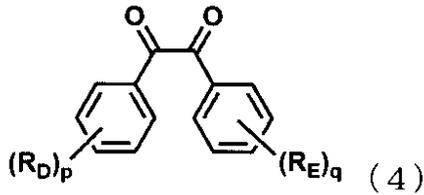
10

20

30

40

【化 5】



(ここで、式中 2 個のアリール基は、置換基 R_D および R_E を有しないまたは有し、 p および q はそれぞれ互いに独立して 1 ~ 5 の整数であり、置換基 R_D および R_E は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ一般式 (1) における置換基 R_D および R_E と同一の意味を有する) で表される 1, 2 - ジケトンを含む任意のベンジル誘導体とを反応させる、前記製造方法に関する。

なお、前記一般式 (2) において、「 h 」は、本発明の化合物が紫外光などのエネルギーの吸収により、エネルギー準位の高い発色体であるラジカル種へ移行することを意味し、「」は、該ラジカル種が熱エネルギーを吸収して、エネルギー準位の低い元のイミダゾール二量体に可逆的に移行することを意味する。

【0012】

本発明の化合物は、2つのジアリールイミダゾリルラジカルがアリール基のオルト位で結合していることを特徴とする。

本発明にかかる化合物のように2つのジアリールイミダゾールを近接する部位に導入することは、合成上の困難性(副生成物が生成する、2つのジアリールイミダゾールが導入できないなど)を有しており、現に上記非特許文献1、特許文献9、特許文献10に示されている化合物のように、2つのジアリールイミダゾールを有するものであるが、分子内の比較的離れた部位に2つのジアリールイミダゾールが導入されていた。

本発明にかかる製造方法により、アリール基のオルト位に2つのジアリールイミダゾールを導入することができること、さらには、系中で1つのジアリールイミダゾールを導入した後もう1つの同一または異なるジアリールイミダゾールを導入するというワンポットの反応をも実現可能としたものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の化合物が、従来のフォトクロミック化合物と比較して、高速な発消色特性と高い耐久性を併せ高速な発消色特性を併せ持つことを見出したものである。さらには、少ない製造工程数かつ低廉な原料で合成できることを見出した。そしてさらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。さらには低コストで合成できることをも実現し、工業的利用がより可能なフォトクロミック化合物を提供することを目的とする。

したがって、本発明の化合物は、セキュリティインク、ホログラム材料、調光材料、光スイッチ素子などの広い分野に応用が期待できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】単結晶X線構造解析によって明らかにした、実施例3の2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の分子構造。

【図2】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よる、発色体の時間分解可視・近赤外吸収スペクトル。スペクトルはナノ秒レーザーパルス照射後から0.8 μ s 間隔で測定。

【図3】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よる、発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図4】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よる、レーザー照射1回目と13000回目における発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図5】実施例3の化合物の、レーザー照射前とレーザー照射13000回後の紫外・可

10

20

30

40

50

視吸収スペクトル。

【図6】実施例6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よる、発色体の時間分解可視・近赤外吸収スペクトル。スペクトルはナノ秒レーザーパルス照射後から1.6 μs間隔で測定。

【図7】実施例6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よる、発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図8】実施例6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よる、レーザー照射1回目と13000回目における発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図9】実施例6の化合物の、レーザー照射前とレーザー照射13000回後の紫外・可視吸収スペクトル。

【図10】実施例10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よる、発色体の時間分解可視・近赤外吸収スペクトル。スペクトルはナノ秒レーザーパルス照射後から40 μs間隔で測定。

【図11】実施例10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よる、発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図12】実施例10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よる、レーザー照射1回目と13000回目における発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図13】実施例10の化合物の、レーザー照射前とレーザー照射13000回後の紫外・可視吸収スペクトル。

【図14】実施例13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よる、発色体の時間分解可視・近赤外吸収スペクトル。スペクトルはナノ秒レーザーパルス照射後から0.8 μs間隔で測定。

【図15】実施例13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よる、発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図16】実施例13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よる、レーザー照射1回目と13000回目における発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【図17】実施例13の化合物の、レーザー照射前とレーザー照射13000回後の紫外・可視吸収スペクトル。

【図18】実施例15のPMMA薄膜の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定による、発色体の710 nmにおける吸光度時間減衰。

【発明を実施するための形態】

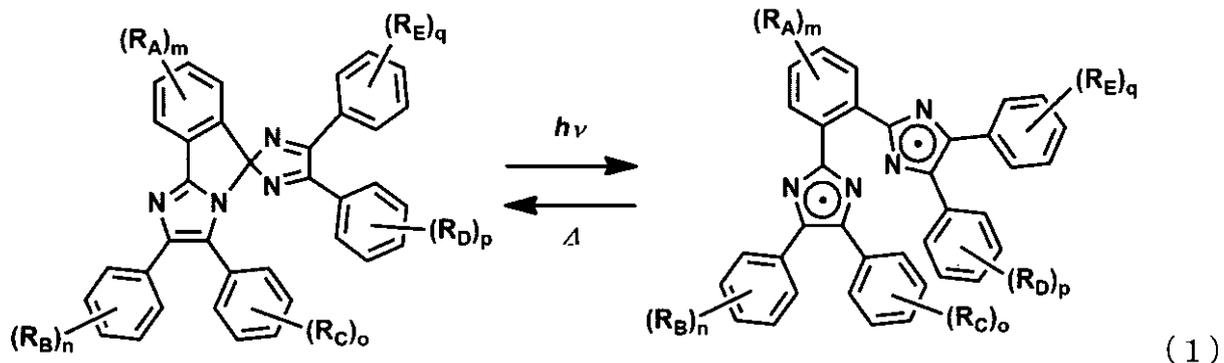
【0015】

以下に本発明の実施形態について詳述する。

【0016】

本発明の化合物は、前記一般式(1)で表される。

【化6】



【0017】

前記一般式(1)中のアリール基において、イミダゾール環と結合していない炭素原子

は、互いに独立して置換基 $R_A \sim R_E$ を有してもよく、添字 m は、1 ~ 4 の整数であり、添字 $n \sim q$ は、互いに独立して 1 ~ 5 の整数である。

上記置換基 R_A は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基およびカルバゾール基、ならびに炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキルアミノ基および炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルコキシル基、ならびに $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$ 基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$ 基および $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$ 基（ここで、 $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 $Y_1 \sim Y_3$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基またはアルキレン基を表し、 $Z_1 \sim Z_3$ は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基を表す。）、互いに結合して環を形成したベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などの複素環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などの脂環式環などから選ばれる置換基である。これらの置換基を 1 種または 2 種以上用いて置換してもよい。

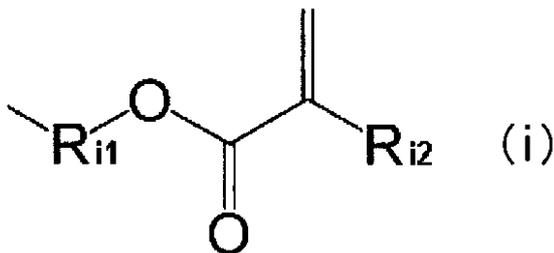
10

【0018】

また、上記置換基 $R_B \sim R_E$ は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基およびカルバゾール基、ならびに炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキルアミノ基および炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルコキシル基、ならびに $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$ 基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$ 基および $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$ 基（ここで、 $Y_1 \sim Y_3$ および $Z_1 \sim Z_3$ は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 $Y_1 \sim Y_3$ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基またはアルキレン基を表し、 $Z_1 \sim Z_3$ は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基を表す。）、互いに結合して環を形成したベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などの複素環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などの脂環式環ならびに下記部分構造式 (i)

20

30



（ここで、 R_{i1} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 R_{i2} は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す）で表される置換基などから選ばれる置換基である。これらの置換基を 1 種または 2 種以上用いて置換してもよい。

40

【0019】

本発明の化合物は、前記一般式 (1) において、一方のジアリールイミダゾール部位と、他方のジアリールイミダゾール部位との構造が同一であっても異なってもよい。吸収波長などが異なる 2 つのジアリールイミダゾールラジカルを組み合わせることや、本化合物のアリール部位に置換基を導入することにより、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、発色の色調や濃度など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。

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 $R_A \sim R_E$ としては、色調・応答速度制御の観点から、好ましくは、水素、メチル基、メトキシ基などの電子供与基、ニトロ基、シアノ基などから選ばれる置換基が挙げられ、より好ましく

50

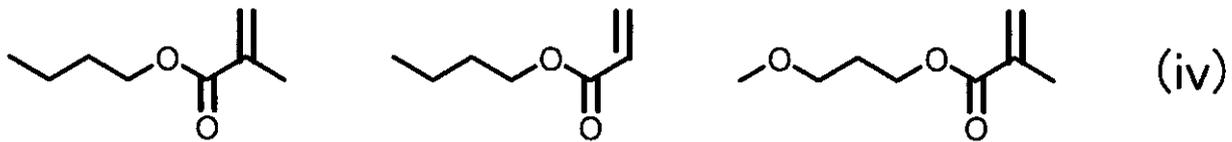
は、メトキシ基およびニトロ基などから選ばれる置換基が挙げられる。これらの置換基を1種または2種以上用いて置換してもよい。

【0020】

また、本発明の化合物は、置換基 $R_B \sim R_E$ から選ばれる2個または1個の重合可能な置換基と、高分子化合物の高分子主鎖または側鎖に含まれる重合可能な2個または1個の官能基との、縮合重合などにより、本発明の化合物を機能性部位として高分子化合物中へ導入することや、置換基 $R_C \sim R_F$ から選ばれる2個以上の重合可能な置換基を有する本発明の化合物同士を、ラジカル重合などすることにより、鎖状または網目状の高分子化合物とすることも可能である。この場合の重合可能な置換基 $R_B \sim R_E$ としては、好ましくは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基、ハロゲン基、アジド基、ビニル基、エチニル基、ならびに下記の部分構造式 (iv)

10

【化8】



で表されるメタクリル酸ブチル基、アクリル酸ブチル基、メタクリル酸プロポキシ基などのアクリル酸またはメタクリル酸エステルなどから選ばれる置換基が挙げられ、より好ましくは、ヒドロキシル基、メタクリル酸ブチル基などから選ばれる置換基が挙げられる。これらの置換基を1種または2種以上用いて置換してもよい。

20

【0021】

本発明の化合物のアリール基が有する上記置換基 $R_A \sim R_E$ の中で、上記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および高分子化合物の主鎖または側鎖に含まれる官能基などとの重合に用いられる置換基以外の他の置換基ならびに架橋基が有する置換基 $R_{x_1} \sim R_{x_4}$ は、好ましくは、水素原子、炭素数1~20の直鎖状または分枝状のアルキル基などから選ばれ、より好ましくは、水素原子およびメチル基から選ばれる。これらの置換基を1種または2種以上用いて置換してもよい。

【0022】

また、上記置換基は、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ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などの複素環またはシクロペンタン環、シクロヘキサン環などの脂環式環を形成してもよく、また該環上にさらに他の上記アリール基などが有する置換基と同一の意味を有する置換基を有してもよい。これらの環構造や置換基により本発明の2つのジアリールイミダゾール部位を互いに非対称の構造としてもよい。

30

さらに、本発明の化合物の5つのアリール基上の置換基の数、種類、該置換基により形成される芳香環などの構造などにより、2つのイミダゾール環の距離および角度、分子の柔軟性などを調整して、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など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。

40

【0023】

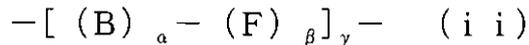
前記一般式(1)で表される具体的な化合物としては、好ましくは、2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]、2,3,4',5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)スピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]、7,8-ジメトキシ-2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]およびこれらの化合物の誘導体などが挙げられる。

【0024】

前述のように本発明の高分子化合物は、主鎖および/または側鎖に、下記部分構造式 (ii)

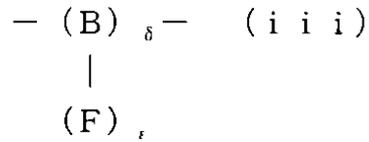
50

【化 9】



および/または、下記部分構造式 (i i i)、

【化 10】



10

で表される繰り返し構造単位を有する高分子化合物である。具体的には、Bは、炭素、窒素および酸素原子などからなる群より選ばれる1種または2種以上の連結基であり、Fは、本発明の化合物の誘導体であり、F - Bは、前記連結基と前記化合物の誘導体の置換基 $R_C \sim R_F$ から選ばれる1個または2個の置換基との結合を表し、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ および i は、それぞれ互いに独立して1以上の整数である、で表される繰り返し構造単位などが例示される。

本発明の化合物の置換基 $R_C \sim R_F$ から選ばれる1個または2個のヒドロキシル基などの重合可能な置換基と、高分子化合物の高分子主鎖または側鎖に含まれる1個または2個のカルボキシル基などの重合可能な連結基との縮合重合などにより、本発明の化合物を機能性部位として高分子化合物中へ導入することが可能である。

20

【0025】

本発明の化合物は、溶媒中においても高速な発消色特性と高い発色濃度を有していることから、所定の溶媒と混合してもよい。混合する溶媒としては、好ましくは、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、塩化メチレンなどが挙げられ、なかでも発色体の安定性の観点から、ベンゼン、トルエンがより好ましい。これらの溶媒を2種以上混合してもよい。

【0026】

本発明の化合物は、プラスチック材料などの樹脂やガラスといった固相中においても高速な発消色特性と高い発色濃度を有していることから、所定の樹脂やガラスなどの固体と混合してもよく、また樹脂の主鎖などに機能性部位として化学的に結合させてもよい。混合などする樹脂としては、好ましくは、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリイミド、テフロン（登録商標）、ポリカーボネート、ポリウレタンなどが挙げられ、なかでも、発色体の安定性の観点から、ポリメチルメタクリレート、テフロン（登録商標）、ポリカーボネート、ポリウレタンがより好ましい。

30

【0027】

本発明の化合物、該化合物を含有するフォトクロミック材料、溶媒および樹脂の用途としては、例えば、セキュリティーインク、ホログラム材料、調光材料、光スイッチ素子などが挙げられる。

【0028】

本発明の化合物は、特に高速な消色特性が特長のフォトクロミック化合物であり、視覚的に、光照射停止と同時に消色するフォトクロミック特性をも実現できるものである。

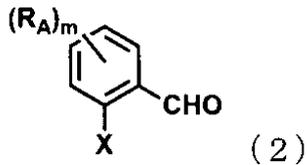
40

本発明の化合物の消色速度は、例えば、溶媒としてベンゼンを用いた溶液（濃度 $3 \cdot 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ）を、後述するナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定方法により測定して、発色体の半減期が、好ましくは $1 \sim 2000 \mu\text{s}$ であり、より好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{s}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{s}$ の範囲である。

【0029】

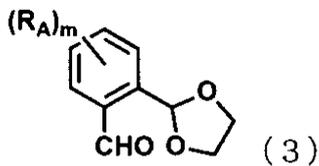
本発明の化合物の製造方法は、下記一般式 (2)

【化 1 1】



で表される *o*-ハロベンズアルデヒド体をスタート化合物として、アルデヒド部位を保護したのち *o* 位をアルデヒドに誘導体化した下記一般式 (3)

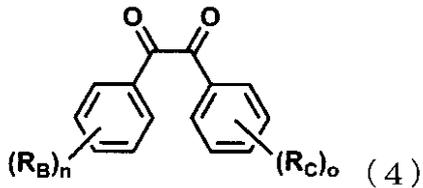
【化 1 2】



10

と下記一般式 (4)

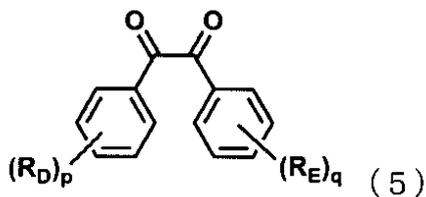
【化 1 3】



20

および / または下記一般式 (5)

【化 1 4】



30

で表される 1, 2 - ジケトンを含む任意のベンジル誘導体とを反応させる製造方法である。

前記一般式 (2) および一般式 (3) において、置換基 R_A および添字 m は、それぞれ前述の一般式 (1) などにおいて定義した置換基 R_A および添字 m と同一の意味を有する。

また、前記一般式 (4) および一般式 (5) において、置換基 $R_B \sim R_E$ ならびに添字 $n \sim q$ は、それぞれ前述の一般式 (1) などにおいて定義した置換基 $R_B \sim R_E$ および添字 $n \sim q$ と同一の意味を有する。

【実施例】

【0030】

40

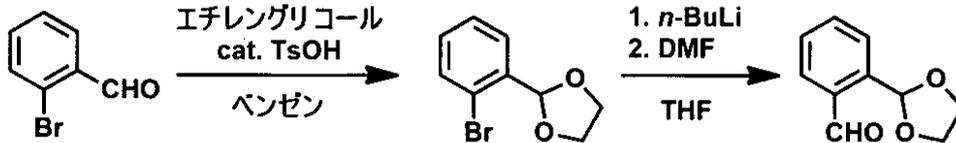
以下に本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

【実施例 1】

【0031】

2 - (1, 3 - ジオキソラン - 2 - イル) ベンズアルデヒドの合成

【化 15】



【0032】

100 mLニ口フラスコに2-ブロモベンズアルデヒド4.97 g (26.9 mmol)、エチレングリコール3.49 g (56.2 mmol)、p-トルエンスルホン酸一水和物470 mg (2.47 mmol)を入れ、ベンゼン10 mLを加え、Dean-Stark装置で24時間還流した。室温に放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で反応を終了させ、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で精製を行い2-(2-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン5.01 g (22.1 mmol)を収率82%で得た。NMRの測定結果を以下に示す。

【0033】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 - 7.56 (m, 2H), 7.34 (dd, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H), 7.24 - 7.207 (m, 1H), 6.11 (s, 1H), 4.17 - 4.06 (m, 4H)

【0034】

2-(2-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン4.83 g (21.1 mmol)を脱水テトラヒドロフラン(THF)15 mLに溶解させ-78°Cまで降温した。その後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液1.60 Mヘキサン溶液16 mLをゆっくりと滴下し、-78°Cで2時間撹拌した。-30°Cまで昇温した後、再び-78°Cまで降温し、脱水ジメチルホルムアミド(DMF)1.3 mLを加えた。室温まで昇温し、12時間撹拌した。飽和炭酸ナトリウム水溶液で反応を終了させ、酢酸エチルで抽出、有機層を硫酸ナトリウム水溶液で乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製を行い2-(1,3-ジオキソラン-2-イル)ベンズアルデヒド3.61 g (20.2 mmol)を収率96%で得た。

【0035】

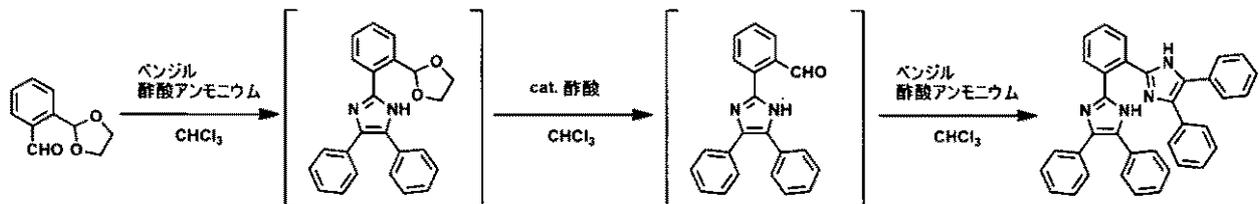
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.42 (s, 1H), 7.94 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 4.16 - 4.10 (m, 4H)

【実施例2】

【0036】

1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼンの合成

【化 16】



【0037】

封管容器に2-(1,3-ジオキソラン-2-イル)ベンズアルデヒド38.7 mg (2.31 mmol)、ベンジル513 mg (2.44 mmol)、酢酸アンモニウム747 mg (9.69 mmol)を入れ、クロロホルム8 mLを加え、110°Cで18時間撹拌した。ベンジル517 mg (2.46 mmol)、酢酸アンモニウム488 mg (6.00 mmol)を加え、110°Cで18時間撹拌した。

33 mmol)、酢酸1 mLを加え110 でさらに24時間撹拌を続けた。アンモニア水で中和しクロロホルムで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。クロロホルム/ヘキサン混合溶媒から再結晶を行うことで1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン596 mg(1.16 mmol)を収率50%で得た。

【0038】

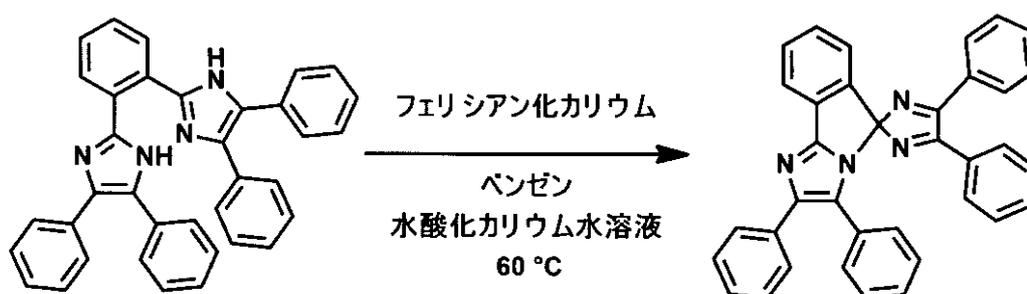
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 14.08 (s, 2H), 8.19 - 8.17 (m, 2H), 7.61 - 7.59 (m, 2H), 7.55 - 7.41 (m, 10H), 7.30 - 7.28 (m, 12H)

【実施例3】

【0039】

2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]の合成

【化17】



【0040】

1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン38.7 mg(0.0752 mmol)をベンゼン5 mLに懸濁させ、フェリシアン化カリウム745 mg(2.26 mmol)と水酸化カリウム200 mg(3.56 mmol)をイオン交換水20 mLに溶解させ加え、60 で2時間激しく撹拌した。室温まで放冷後、分液ロートに入れ有機層をイオン交換水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することで2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]34.7 mg(0.0677 mmol)を収率90%で得た。

【0041】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl $_3$): δ = 8.03 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.53 - 7.49 (m, 3H), 7.38 - 7.35 (m, 4H), 7.30 - 7.28 (m, 7H), 7.25 - 7.10 (m, 6H), 6.84 (d, J = 6.8 Hz, 1H), ESI-TOF-MS (m/z): 513 [M+H] $^+$

【0042】

CCD搭載単結晶X線構造解析装置(ブルカー・エイックスエス株式会社製、SMART APEX II)を用いて、合成した2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]の結晶構造解析を行った。解析によって明らかにした分子構造を図1に示す。

【実施例4】

【0043】

2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定

合成した2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]のレーザーフラッシュフォトリシス測定を、時間分解分光測定装置(型式TSP-1000、株式会社ユニソク製)を用いて行った。光路長

10

20

30

40

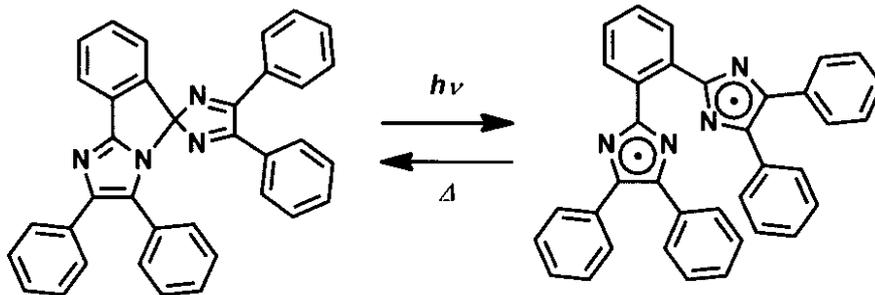
50

10 mmの石英製分光セルを用いて、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液(濃度 3.1×10^{-4} M)のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定を、アルゴン雰囲気下、25℃で行った。

図2に、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液に波長355 nmのナノ秒紫外レーザー(パルス幅: 5 ns、出力: 8 mJ)を照射した直後から、時間分解分光測定装置によって0.8 μs間隔で測定した、可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。この結果より、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]では、紫外光照射により、710 nm付近に強い吸収帯を有する発色体が可逆的に生成することを確認した。

【0044】

【化18】



【0045】

また図3には、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液に波長355 nmのナノ秒紫外レーザー(パルス幅: 5 ns、出力: 4 mJ)を照射すると同時に現れる、710 nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。この結果より、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の発色体は光照射停止後25℃において半減期2.6 μsで速やかに減衰することが確認された。

【0046】

次に2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液に波長355 nmのナノ秒紫外レーザー(パルス幅: 5 ns、出力4 mJ)13000回照射する耐久性試験を25℃で行った。図4にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000回照射後の710 nmにおける吸光度の時間減衰の測定結果を示す。ナノ秒紫外レーザーを13000回照射しても、吸光度の時間減衰の様子は変わらず試料が劣化していないことがわかる。また、図5にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000回照射後の2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の紫外・可視吸収スペクトルを示す。紫外・可視吸収スペクトルもナノ秒紫外レーザーの照射1回目と13000回照射後とは変化していないことがわかる。これらの結果より、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]は高い繰り返し耐久性を有するフォトクロミック化合物であることが示された。

【実施例5】

【0047】

1, 2-ビス(4, 5-ビス(4-メトキシフェニル)-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼンの合成

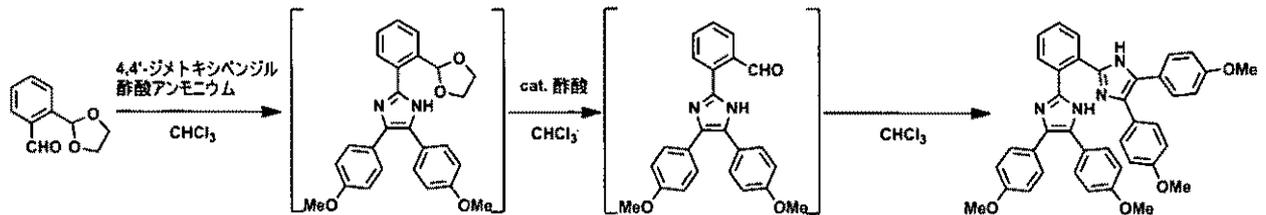
10

20

30

40

【化19】



【0048】

封管容器に2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)ベンズアルデヒド501mg(2.81mmol)、4,4'-ジメトキシベンジル1.60g(5.92mmol)、酢酸アンモニウム1.21mg(15.7mmol)を入れ、クロロホルム8mLを加え、110で24時間撹拌した。酢酸1mLを加え110でさらに24時間撹拌を続けた。アンモニア水で中和、クロロホルムで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製を行い1,2-ビス(4,5-ビス(4-メトキシフェニル)-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン701mg(1.10mmol)収率39%で得た。

10

【0049】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ = 14.08 (s, 2H), 8.17-8.15 (m, 2H), 7.57-7.54 (m, 2H), 7.35 (s, 8H), 6.86 (d, J = 8.8Hz, 8H), 3.77 (s, 12H)

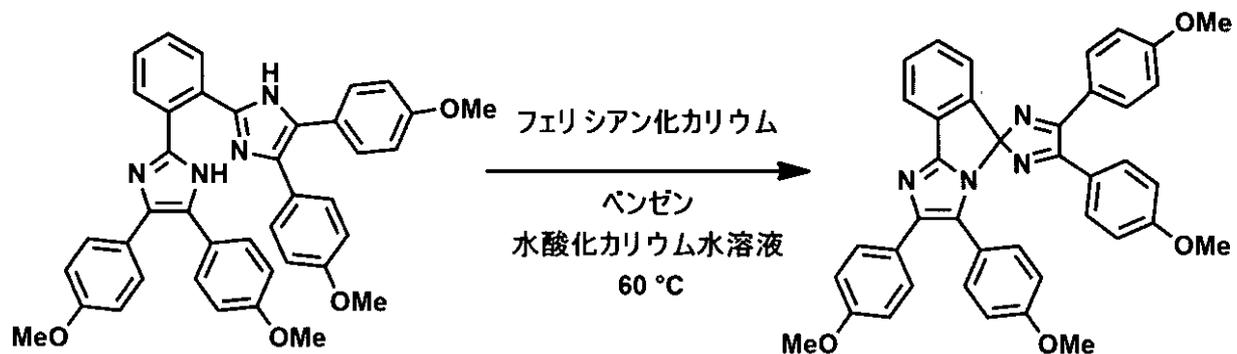
20

【実施例6】

【0050】

2,3,4',5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)スピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]の合成

【化20】



30

【0051】

1,2-ビス(4,5-ビス(4-メトキシフェニル)-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン344mg(0.542mmol)をベンゼン10mLに懸濁させ、フェリシアン化カリウム1.34g(4.07mmol)と水酸化カリウム406mg(7.24mmol)をイオン交換水20mLに溶解させ加え、60で2時間激しく撹拌した。室温まで放冷した後、分液ロートに入れ有機層をイオン交換水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することで2,3,4',5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)スピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]310mg(0.49mmol)収率90%で得た。

40

【0052】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl $_3$): δ = 7.98 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.67-7.63 (m, 1H), 7.53 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.44-7.41 (m, 1H), 7.30 (d, J = 5.1Hz, 5H), 7.26 (d, J

50

= 7.7 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.90 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.77 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), ESI-TOF-MS (m/z): 633 [M+H]⁺

【実施例 7】

【0053】

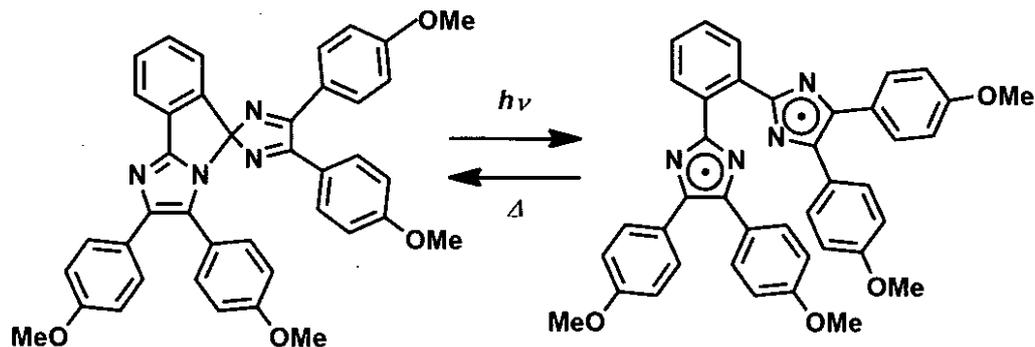
2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定

合成した 2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のレーザーフラッシュフォトリス測定を、時間分解分光測定装置 (型式 TSP - 1000、株式会社ユニソク製) を用いて行った。光路長 10 mm の石英製分光セルを用いて、2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液 (濃度 3.3×10^{-4} M) のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定を、アルゴン雰囲気下、25℃で行った。

図 6 に、2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 8 mJ) を照射した直後から、時間分解分光測定装置によって 1.6 μs 間隔で測定した、可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。この結果より、2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] では、紫外光照射により、750 nm 付近に強い吸収帯を有する発色体が可逆的に生成することを確認した。イミダゾール環の 4, 5 位のフェニル基にメトキシ基を導入することで発色体の極大吸収波長が長波長側にシフトすることを確認した。

【0054】

【化 21】



【0055】

また図 7 には、2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 4 mJ) を照射すると同時に現れる、710 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。この結果より、2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] の発色体は光照射停止後 25℃において半減期 4.2 μs で速やかに減衰することが確認された。イミダゾール環の 4, 5 位にメトキシ基を導入しても半減期はほとんど変わらないことがわかる。

【0056】

次に 2, 3, 4', 5' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) スピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力 4 mJ) 13000 回照射する耐久性試

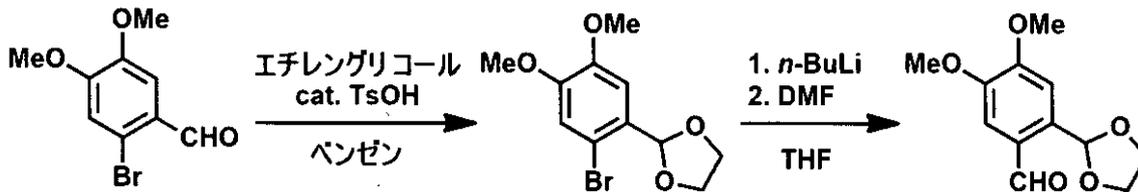
験を25で行った。図8にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000回照射後の710nmにおける吸光度の時間減衰の測定結果を示す。ナノ秒紫外レーザーを13000回照射しても、吸光度の時間減衰の様子は変わらず試料が劣化していないことがわかる。また、図9にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000回照射後の2, 3, 4', 5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)スピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の紫外・可視吸収スペクトルを示す。紫外・可視吸収スペクトルもナノ秒紫外レーザーの照射1回目と13000回照射後とは変化していないことがわかる。これらの結果より、2, 3, 4', 5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)スピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]は高い繰り返し耐久性を有するフォトクロミック化合物であることが示された。

10

【実施例8】

【0057】

【化22】



2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)-4,5-ジメトキシベンズアルデヒドの合成

20

2-ブロモ-4,5-ジメトキシベンズアルデヒド2.00g(8.16mmol)、エチレングリコール1.10g(17.7mmol)、p-トルエンスルホン酸一水和物140mg(0.736mmol)を入れ、ベンゼン10mLを加え、Dean-Stark装置で2日間還流した。室温まで放冷した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で反応を終了させ、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン/酢酸エチル=95/5)で精製を行い2-(2-ブロモ-4,5-ジメトキシフェニル)-1,3-ジオキサラン569mg(1.97mmol)を収率24%で得た。

【0058】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 7.11 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 4.20-4.05 (m, 4H), 3.89 (s, 3H), 3.88 (s, 3H)

30

【0059】

2-(2-ブロモ-4,5-ジメトキシフェニル)-1,3-ジオキサラン437mg(1.51mmol)を脱水THF10mLに溶解させ-78まで降温した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液1.60Mヘキサン溶液1.2mLをゆっくりと滴下し、-78で2時間攪拌した。-30まで昇温した後、再び-78まで降温し、脱水DMF0.1mLを加えた。室温まで昇温し、12時間攪拌した。飽和炭酸ナトリウム水溶液で反応を終了させ、酢酸エチルで抽出、有機層を硫酸ナトリウム水溶液で乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒から再結晶を行うことで2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)-4,5-ジメトキシベンズアルデヒド165mg(0.693mmol)を収率46%で得た。

40

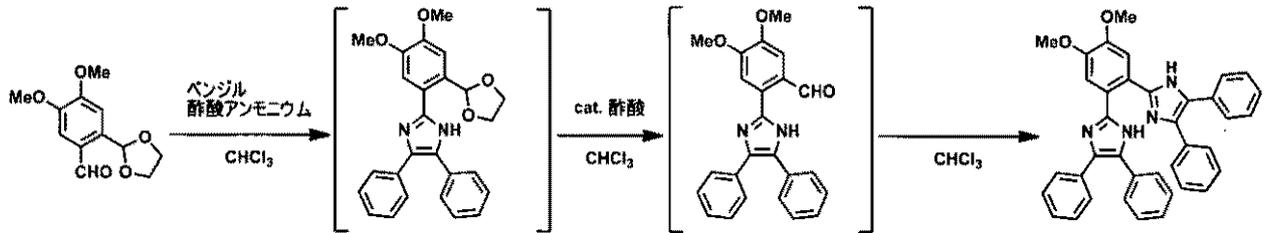
【0060】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 10.34 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.36 (s, 1H), 4.20-4.09 (m, 4H), 3.99 (s, 3H), 3.95 (s, 3H)

【実施例9】

【0061】

【化23】



1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-4,5-ジメトキシベンゼンの合成

封管容器に2-(1,3-ジオキソラン-2-イル)-4,5-ジメトキシベンズアルデヒド116mg(0.487mmol)、ベンジル109mg(0.518mmol)、酢酸アンモニウム300mg(3.89mmol)を入れ、クロロホルム3mLを加え、110で18時間撹拌した。酢酸1mLを加え110でさらに24時間撹拌を続けた。アンモニア水で中和、クロロホルムで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。クロロホルム/ヘキサン混合溶媒から再結晶を行うことで1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-4,5-ジメトキシベンゼン138mg(0.240mmol)を収率49%で得た。

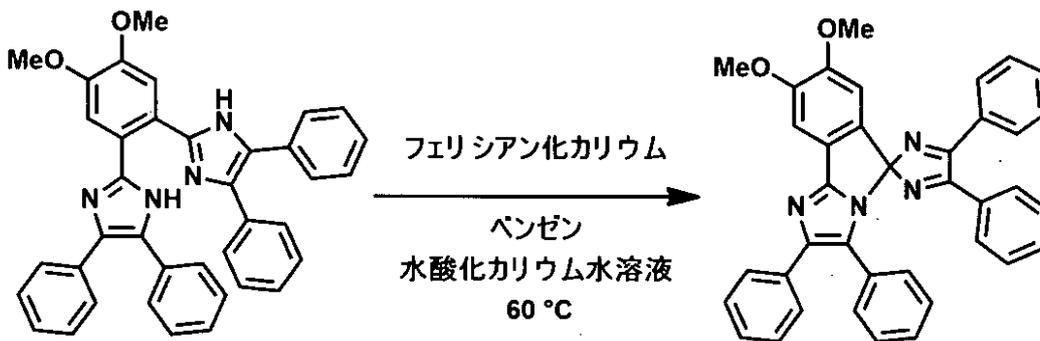
【0062】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ = 14.10 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.49 - 7.47 (m, 4H), 7.39 - 7.38 (m, 4H), 7.29 - 7.27 (m, 12H), 3.93 (s, 6H)

【実施例10】

【0063】

【化24】



【0064】

7,8-ジメトキシ-2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-a]イソインドール-5,2'-イミダゾール]の合成

1,2-ビス(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)-4,5-ジメトキシベンゼン54.8mg(0.0954mmol)をベンゼン10mLに懸濁させ、フェリシアン化カリウム367mg(1.11mmol)と水酸化カリウム203mg(3.62mmol)をイオン交換水20mLに溶解させ加え、60で2時間激しく撹拌した。室温まで放冷した後、分液ロートに入れ有機層をイオン交換水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製を行い7,8-ジメトキシ-2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-a]イソインドール-5,2'-イミダゾール]44.0mg(0.0768mmol)を収率81%で得た。

【0065】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl $_3$): δ = 7.59 (s, 1H), 7.56 - 7.50 (m, 4H), 7.39 - 7.35 (m, 4H), 7.31 - 7.28 (m, 6H)

), 7.23 - 7.08 (m, 6H), 6.31 (s, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.81 (s, 3H). ESI-TOF-MS (m/z): 573 [M+H]⁺

【実施例11】

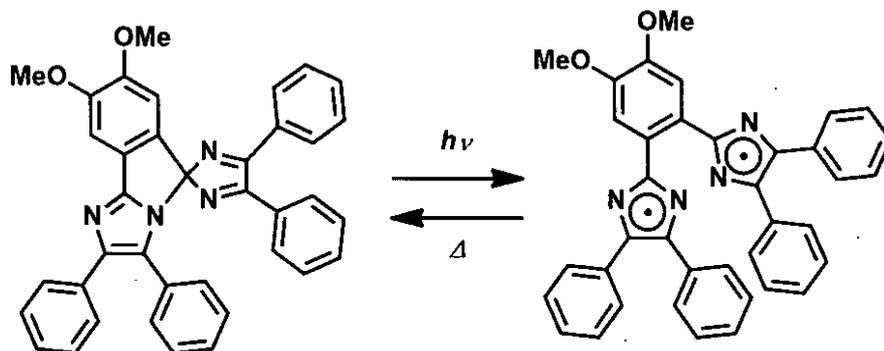
【0066】

7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定

合成した 7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のレーザーフラッシュフォトリス測定を、時間分解分光測定装置 (型式 TSP - 1000、株式会社ユニソク製) を用いて行った。光路長 10 mm の石英製分光セルを用いて、7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液 (濃度 2.6×10^{-4} M) のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定を、アルゴン雰囲気下、25℃で行った。

図 10 に、7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 8 mJ) を照射した直後から、時間分解分光測定装置によって 40 μs 間隔で測定した可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。この結果より、7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] では、紫外光照射により、750 nm 付近に強い吸収帯を有する発色体が可逆的に生成することを確認した。イミダゾール環の 2 位のアリール基に 2 つのメトキシ基を導入することで発色体の極大吸収波長が長波長側にシフトすることを確認した。

【化 25】



【0067】

また図 11 には、7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 4 mJ) を照射すると同時に現れる、710 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。この結果より、7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] の発色体は光照射停止後 25℃において半減期 102 μs で速やかに減衰することが確認された。イミダゾール環の 2 位に結合しているアリール基に 2 つのメトキシ基を導入すると半減期が大幅に増大することがわかる。

【0068】

次に 7, 8 - ジメトキシ - 2, 3, 4', 5' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2, 1 -] イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力 4 mJ) 13000 回照射する耐久性試験を 25℃で行った。図 12 にナノ秒紫外レーザー照射 1 回目と、13000 回照射後の 710 nm における吸光度の時間減衰の測定結果を示す。ナノ秒紫外レーザーを 13000 回照射しても、吸光度の時間減衰の様子は変わらず試料が劣化していないことがわかる

。また、図13にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000回照射後の7,8-ジメトキシ-2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]の紫外・可視吸収スペクトルを示す。紫外・可視吸収スペクトルもナノ秒紫外レーザーの照射1回目と13000回照射後とは変化していないことがわかる。これらの結果より、7,8-ジメトキシ-2,3,4',5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2,1-]イソインドール-5,2'-イミダゾール]は高い繰り返し耐久性を有するフォトクロミック化合物であることが示された。

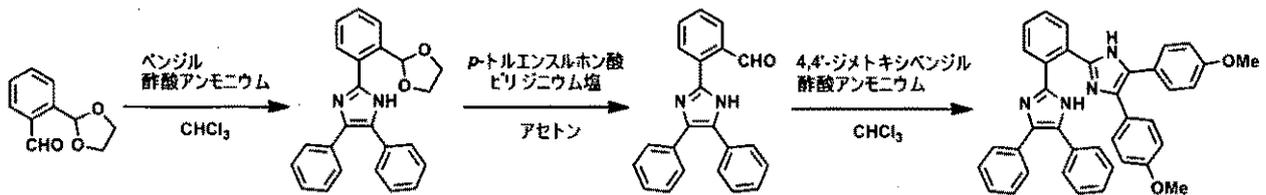
【実施例12】

【0069】

2-(2-(4,5-ビス(4-メトキシフェニル)-1H-イミダゾール-2-イル)フェニル)-4,5-ジフェニル-1H-イミダゾールの合成

10

【化26】



【0070】

封管容器に2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)ベンズアルデヒド1.00g(5.61mmol)、ベンジル1.21g(5.76mmol)、酢酸アンモニウム1.59g(20.6mmol)を入れ、クロロホルム8mLを加え、110で18時間撹拌した。アンモニア水で中和しクロロホルムで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製を行い2-(2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)フェニル)-4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール731mg(1.94mmol)を収率35%で得た。

20

【0071】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ = 12.59 (s, 1H), 7.97-7.94 (m, 2H), 7.74-7.70 (m, 2H), 7.64-7.23 (m, 9H), 6.85 (s, 1H), 4.09-3.92 (m, 4H)

30

【0072】

2-(2-(1,3-ジオキサラン-2-イル)フェニル)-4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール713mg(1.94mmol)をアセトン5mLに溶解させ、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム176mg(0.70mmol)とイオン交換水3mLを加え、2時間還流を行った。イオン交換水を加え析出した固体をろ取、イオン交換水でよく洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製を行い2-(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)ベンズアルデヒド410mg(1.26mmol)を収率65%で得た。

【0073】

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl₃): δ = 13.07 (s, 1H), 10.67 (s, 1H), 8.02 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.87 (d, J = 7.2Hz, 1H), 8.02 (J₁ = 7.5Hz, J₂ = 7.5Hz, 1H), 7.60-7.29 (m, 11H)

40

【0074】

封管容器に2-(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-2-イル)ベンズアルデヒド82.9mg(0.256mmol)、4,4'-ジメトキシベンジル75.4mg(0.279mmol)、酢酸アンモニウム172mg(2.23mmol)を入れ、酢酸3mLを加え、110で18時間撹拌した。アンモニア水で中和しクロロホルムで抽出、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲ

50

ルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝3／2）で精製を行い2 - (2 - (4, 5 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 1H - イミダゾール - 2 - イル)フェニル) - 4, 5 - ジフェニル - 1H - イミダゾール 15.0 mg (0.0261 mmol) を収率10%で得た。

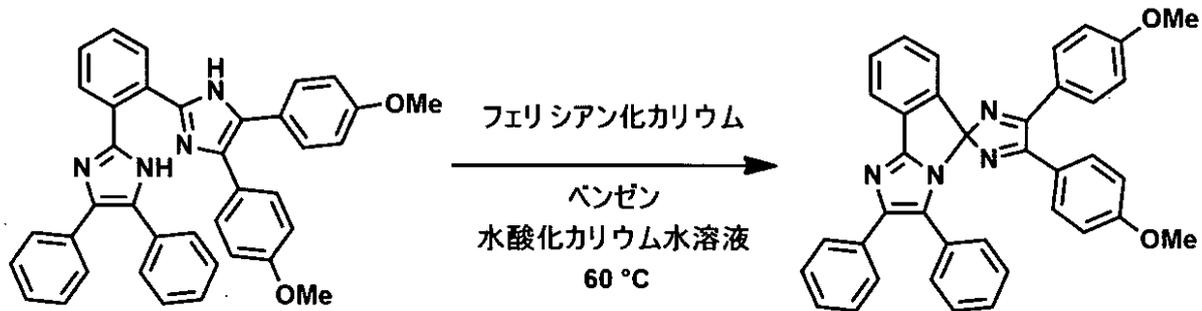
【0075】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 14.31 (s, 1H), 13.85 (s, 1H), 8.21 - 6.78 (m, 22H), 3.77 (s, 6H)

【実施例13】

【0076】

【化27】



10

【0077】

4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール]の合成

2 - (2 - (4, 5 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 1H - イミダゾール - 2 - イル)フェニル) - 4, 5 - ジフェニル - 1H - イミダゾール 15.0 mg (0.0261 mmol) をベンゼン 3 mL に懸濁させ、フェリシアン化カリウム 354 mg (1.08 mmol) と水酸化カリウム 198 mg (3.53 mmol) をイオン交換水 20 mL に溶解させ加え、60 で2時間激しく撹拌した。室温まで放冷した後、分液ロートに入れ有機層をイオン交換水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝3／2）で精製を行い4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール] 11.0 mg (0.0192 mmol) を収率74%で得た。

20

30

【0078】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.01 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.64 - 7.03 (m, 12H), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 3.86 (s, 6H). ESI-TOF-MS (m/z): 573 [$M+H$] $^+$

【実施例14】

【0079】

4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール]のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定

40

合成した4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール]のレーザーフラッシュフォトリシス測定を、時間分解分光測定装置（型式TSP-1000、株式会社ユニソク製）を用いて行った。光路長10 mmの石英製分光セルを用いて、4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール]のベンゼン溶液（濃度 3.0×10^{-4} M）のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定を、アルゴン雰囲気下、25で行った。

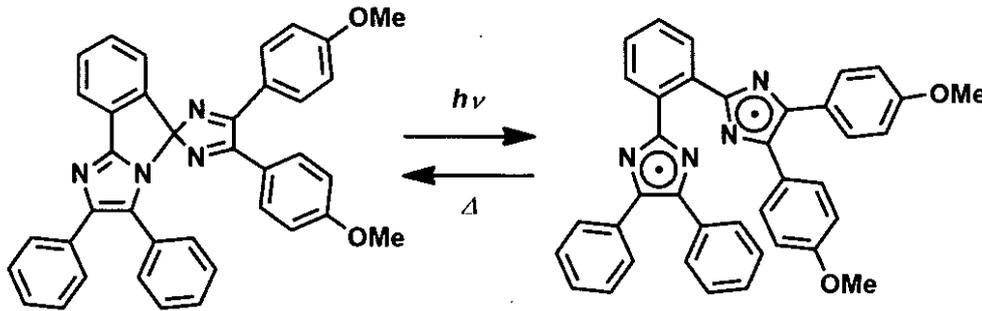
図14に、4', 5' - ビス(4 - メトキシフェニル) - 2, 3 - ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1 - a]イソインドール - 5, 2' - イミダゾール]のベンゼン溶液に波

50

長 355 nm のナノ秒紫外レーザー（パルス幅：5 ns、出力：8 mJ）を照射した直後から、時間分解分光測定装置によって 0.8 μs 間隔で測定した、可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。この結果より、4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]では、紫外光照射により、740 nm 付近に強い吸収帯を有する発色体が可逆的に生成することを確認した。

【0080】

【化28】



10

【0081】

また図15には、4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー（パルス幅：5 ns、出力：4 mJ）を照射すると同時に現れる、710 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。この結果より、4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の発色体は光照射停止後 25 において半減期 2.3 μs で速やかに減衰することが確認された。

20

【0082】

次に 4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]のベンゼン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー（パルス幅；5 ns、出力 4 mJ）13000 回照射する耐久性試験を 25 で行った。図16にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000 回照射後の 710 nm における吸光度の時間減衰の測定結果を示す。ナノ秒紫外レーザーを 13000 回照射しても、吸光度の時間減衰の様子は変わらず試料が劣化していないことがわかる。また、図17にナノ秒紫外レーザー照射1回目と、13000 回照射後の 4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]の紫外・可視吸収スペクトルを示す。紫外・可視吸収スペクトルもナノ秒紫外レーザーの照射1回目と13000 回照射後とはほとんど変化していないことがわかる。これらの結果より、4', 5'-ビス（4-メトキシフェニル）-2, 3-ジフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-a]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]は高い繰り返し耐久性を有するフォトクロミック化合物であることが示された。

30

40

【実施例15】

【0083】

2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール]を含有する PMMA のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定

ポリメチルメタクリレート（PMMA）（Aldrich、分子量 350,000）20.2 mg を、クロロホルム 0.4 mL に溶解させ、これに実施例3で合成した 2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1-]イソインドール-5, 2'-イミダゾール] 4.0 mg を加えて溶液を調整した（濃度 20 wt%）。この溶液を用いてキャスト法により、2, 3, 4', 5'-テトラフェニルスピロ[イミダゾ[2, 1

50

【 0 0 8 4 】イソインドール - 5 , 2 ' - イミダゾール] を含有する P M M A 薄膜を作製した。この薄膜のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定を 2 5 で行った。

図 1 8 に、2 , 3 , 4 ' , 5 ' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2 , 1 -] イソインドール - 5 , 2 ' - イミダゾール] を含有する P M M A 薄膜に波長 3 5 5 n m のナノ秒紫外レーザー (パルス幅 : 5 n s 、出力 : 4 m J) を照射すると同時に現れる、7 1 0 n m の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。この結果より、2 , 3 , 4 ' , 5 ' - テトラフェニルスピロ [イミダゾ [2 , 1 -] イソインドール - 5 , 2 ' - イミダゾール] の発色体は固相の P M M A 中においても光照射停止後 2 5 において半減期約 3 μ s で速やかに減衰することが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

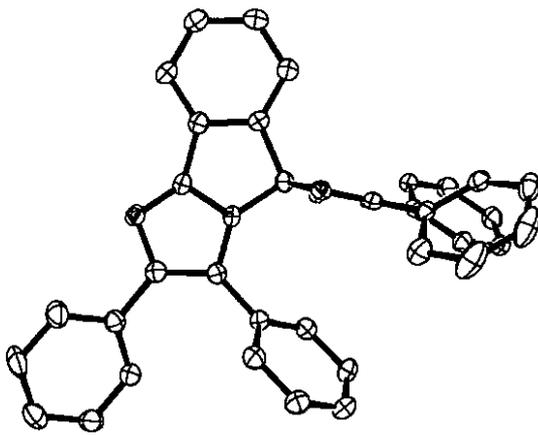
【 0 0 8 4 】

本発明のペンタアリアルピイミダゾール化合物を含むフォトクロミック材料は、従来のフォトクロミック材料と比較して、高速な発消色反応と高い耐久性を有する。また、本発明の化合物のアリアル基上の置換基の数、種類、該置換基により形成される芳香環などの構造などにより、2つのイミダゾール環の距離および角度、分子の柔軟性などを調整して、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など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。さらには、少ない製造工程数かつ低廉な原料で合成できることをも実現し、工業的に利用可能なフォトクロミック化合物を提供することが可能である。したがって、本発明のペンタアリアルピイミダゾール化合物および該化合物の製造方法は、優れたフォトクロミック化合物およびその製造方法として、セキュリティ

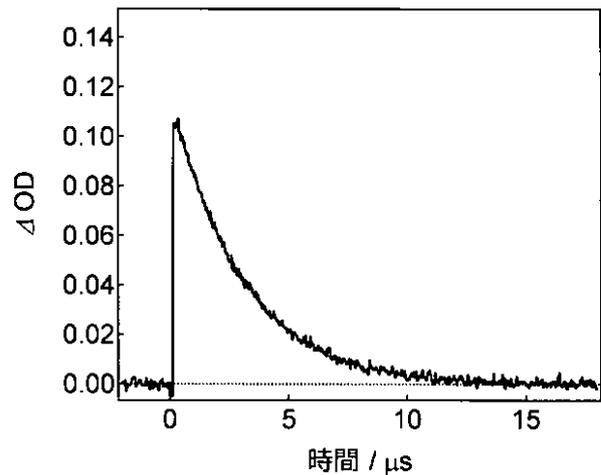
10

20

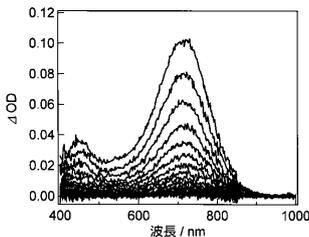
【 図 1 】



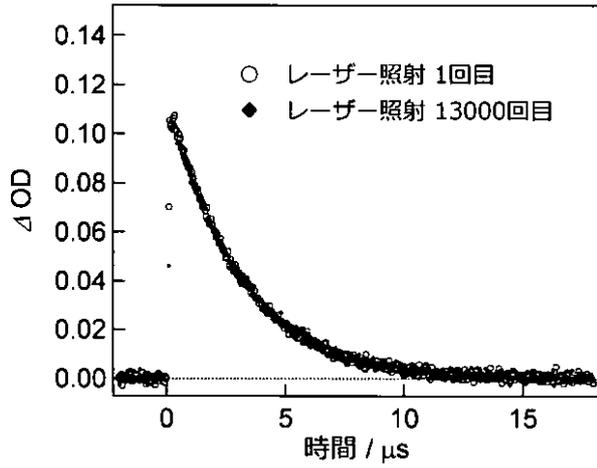
【 図 3 】



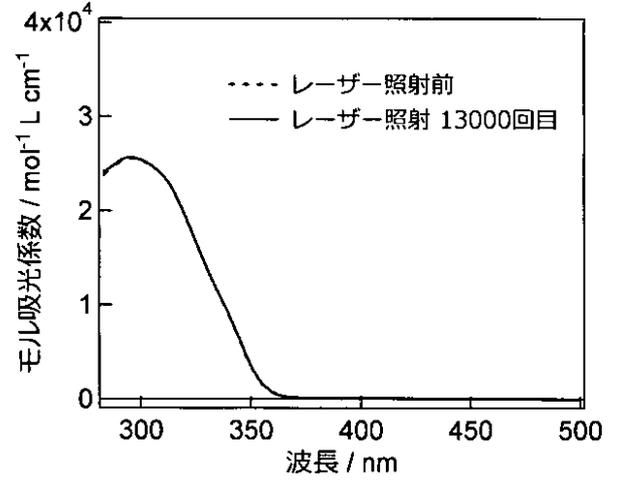
【 図 2 】



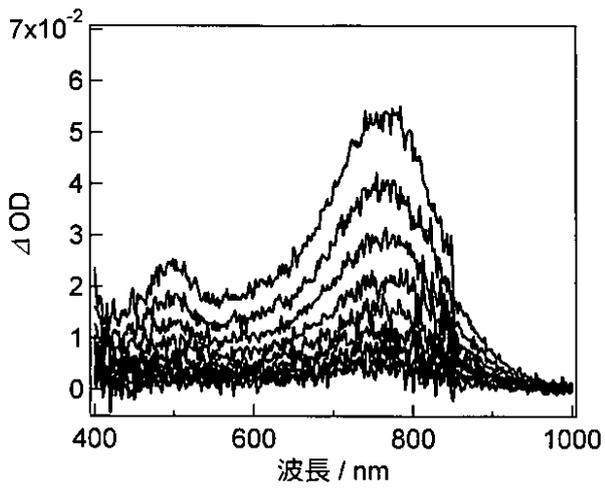
【 図 4 】



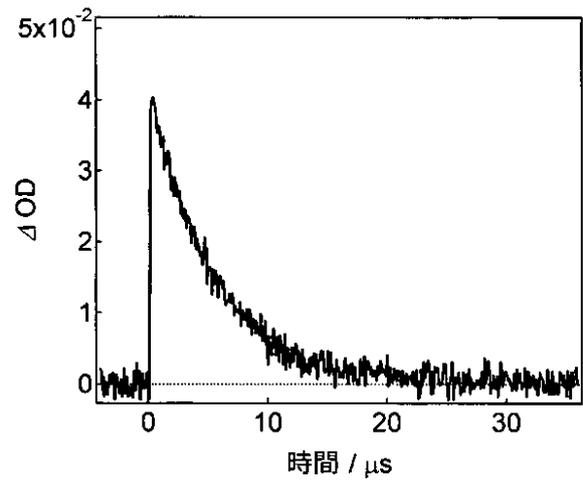
【 図 5 】



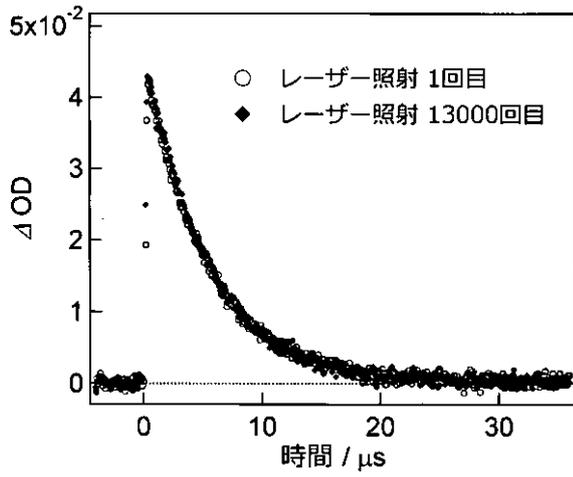
【 図 6 】



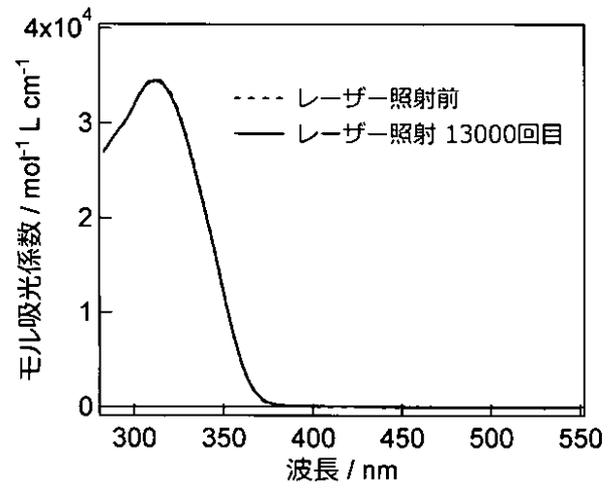
【 図 7 】



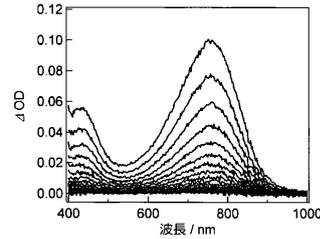
【 図 8 】



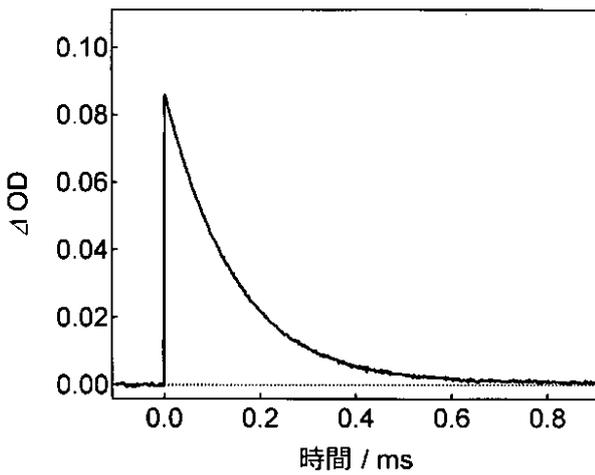
【 図 9 】



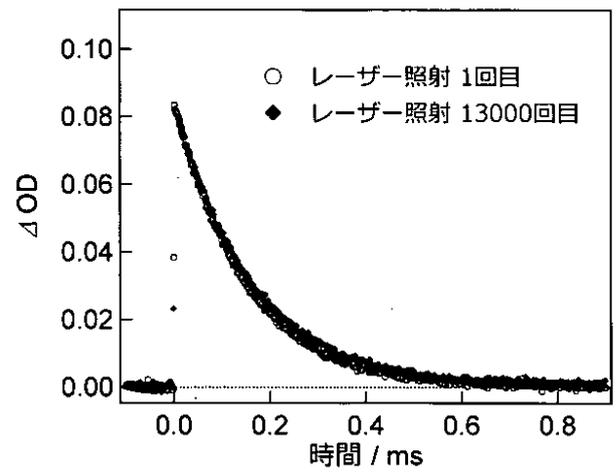
【 図 10 】



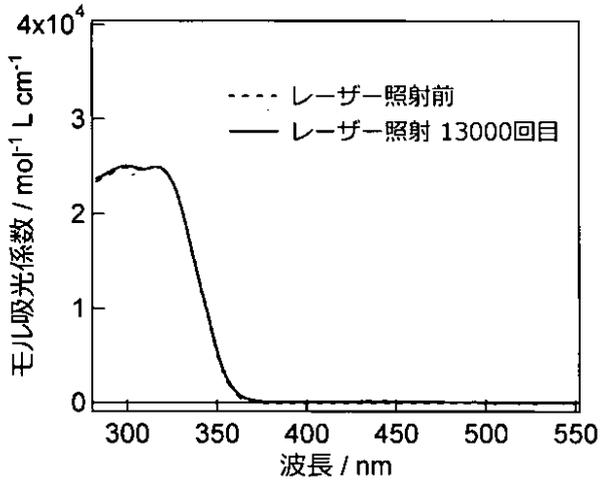
【 図 11 】



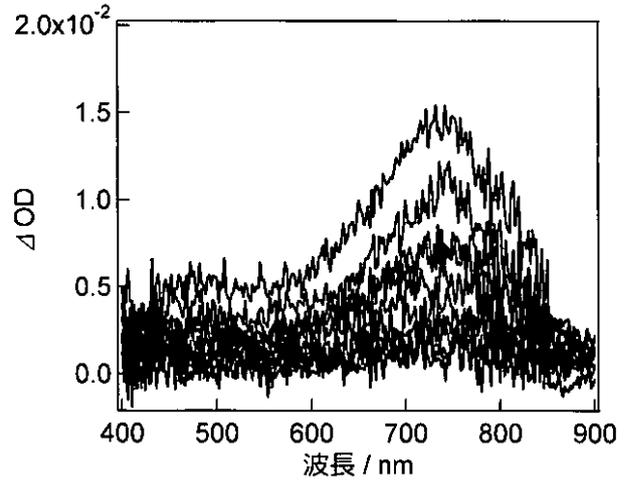
【 図 12 】



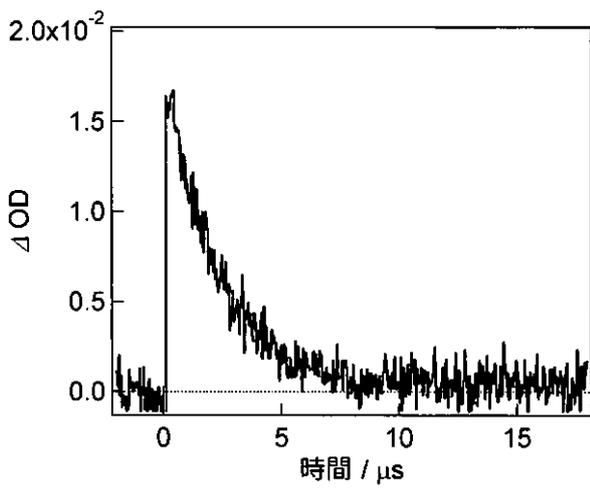
【 図 1 3 】



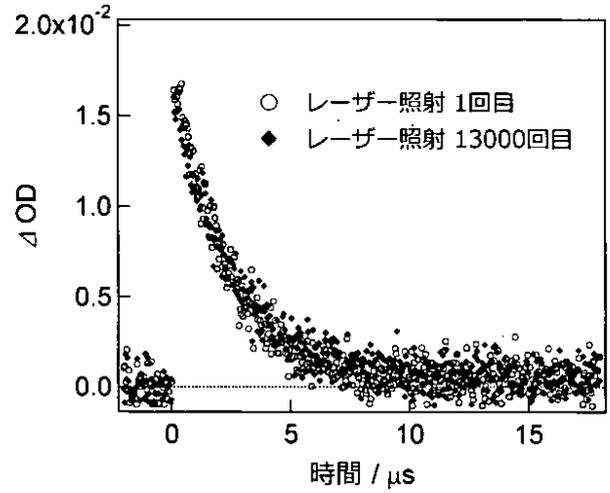
【 図 1 4 】



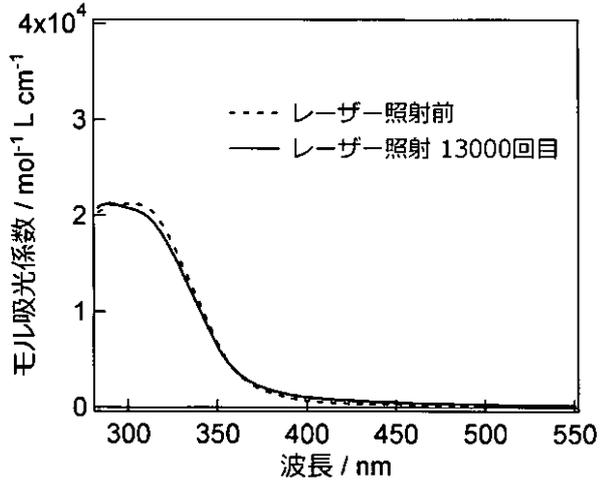
【 図 1 5 】



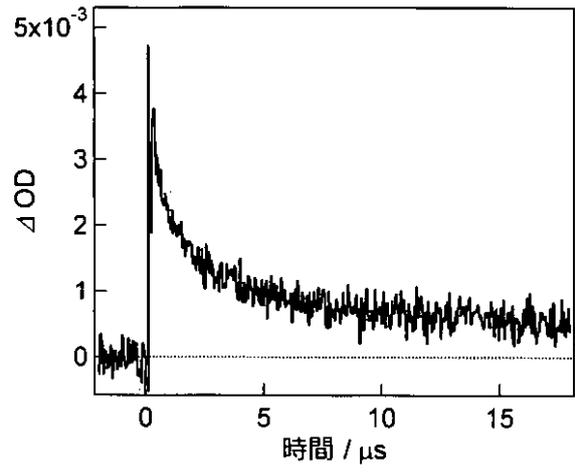
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 2 B 5/23 (2006.01) G 0 2 B 5/23

(72)発明者 菅 孝剛

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 室町東三井ビルディング 関東化学株式会社内

Fターム(参考) 2H148 DA04 DA23

4C050 AA04 BB05 CC05 DD01 EE04 FF05 GG03 HH01

4J002 AA001 BC041 BD151 BG061 CG001 CK021 CM041 EU116 FD206 GH01

GR00