

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4643761号  
(P4643761)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 D 233/58	(2006.01)	C O 7 D 233/58	
C O 7 D 487/20	(2006.01)	C O 7 D 487/20	
C O 7 F 7/10	(2006.01)	C O 7 F 7/10	W
C O 9 K 9/02	(2006.01)	C O 9 K 9/02	B
G O 3 C 1/73	(2006.01)	G O 3 C 1/73	

請求項の数 25 (全 83 頁)

(21) 出願番号 特願2010-519685 (P2010-519685)  
 (86) (22) 出願日 平成21年11月24日(2009.11.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/006326  
 (87) 国際公開番号 W02010/061579  
 (87) 国際公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)  
 審査請求日 平成22年5月19日(2010.5.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-304881 (P2008-304881)  
 (32) 優先日 平成20年11月28日(2008.11.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-77826 (P2009-77826)  
 (32) 優先日 平成21年3月26日(2009.3.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-77827 (P2009-77827)  
 (32) 優先日 平成21年3月26日(2009.3.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 508353271  
 阿部 二期  
 神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番1  
 3号  
 (73) 特許権者 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  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (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1  
 3号  
 (72) 発明者 岸本 雄太  
 岡山県岡山市東区松新町559

最終頁に続く

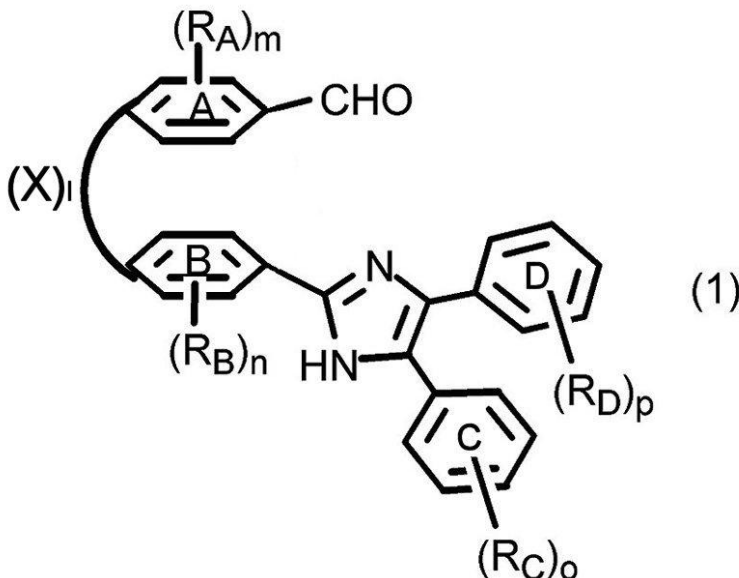
(54) 【発明の名称】 架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール新規化合物およびその誘導体、該化合物の製造方法、ならびに該製造方法に用いられる前駆体化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X（ただし、1,8-ナフタレニレンを除く）によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1～5の整数であり、

架橋基Xは、トリアリールイミダゾリルラジカル(TAIR)と共役しない架橋基であり

該架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して1または2以上の置換基 $R_X$ によって置換されていてもよく、

$R_X$ は、互いに独立して同一または異なり、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、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）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、

A～Dの4個のアリール基は、互いに独立して置換基 $R_A\sim R_D$ を有しないまたは有し、

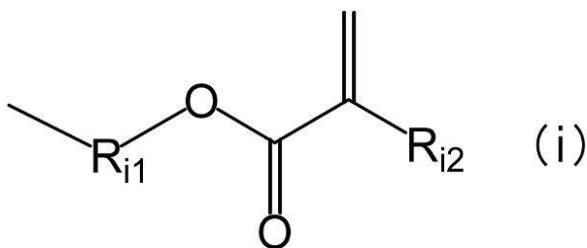
mおよびnは、それぞれ互いに独立して0～4の整数であり、

oおよびpは、それぞれ互いに独立して0～5の整数であり、

置換基 $R_A$ および $R_B$ は、互いに独立して同一または異なり、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、カルバゾール基、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）、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、

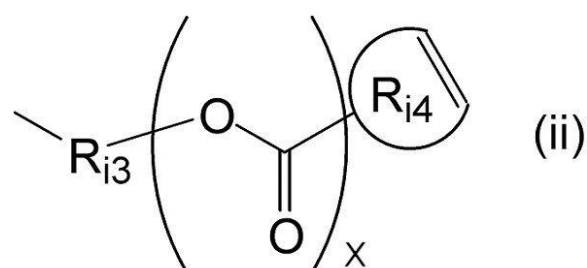
置換基 $R_C$ および $R_D$ は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基 $R_A$ および $R_B$ と同一の意味を有する置換基、下記部分構造式(i)

【化2】



（ここで、 $R_{i1}$ は、炭素数1～20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、下記部分構造式(ii)

【化3】



10

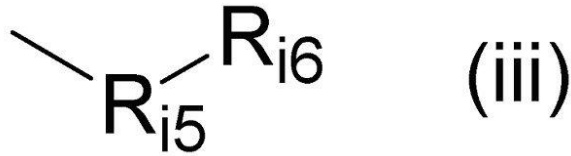
20

30

40

50

(ここで、 $R_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i4}$  は、炭素とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 を表す) で表される置換基、および下記部分構造式 (iii)



(ここで、 $R_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) 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、

さらに前記置換基  $R_A \sim R_D$  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置換基  $R_C$  および  $R_D$  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。

【請求項 2】

1 が、2 以上である、請求項 1 に記載の化合物。

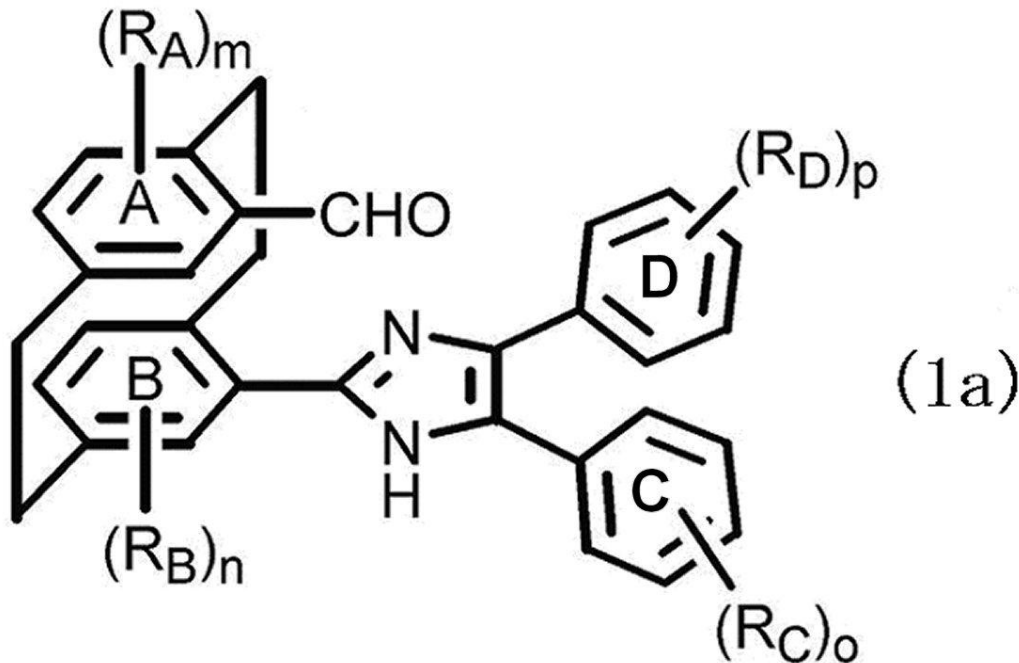
【請求項 3】

$m$  および  $n$  が 0 であり架橋基  $X$  が非置換であるか、または置換基  $R_A$ 、 $R_B$  および  $R_X$  が、メチル基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

下記一般式 (1a)

【化 5】

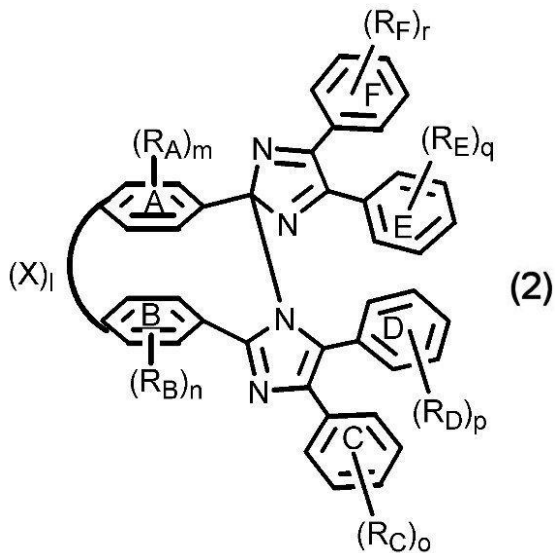


で表される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 5】

下記一般式 (2)

## 【化6】



10

式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X（ただし、1,8-ナフタレニレンを除く）によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1～5の整数であり、

架橋基Xは、トリアリールイミダゾリルラジカル（TAIR）と共役しない架橋基であり

20

該架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して1または2以上の置換基 $R_x$ によって置換されていてもよく、

$R_x$ は、互いに独立して同一または異なり、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、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）、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、

30

A～Fの6個のアリール基は、互いに独立して置換基 $R_A\sim R_F$ を有しないまたは有し、mおよびnは、それぞれ互いに独立して0～4の整数であり、

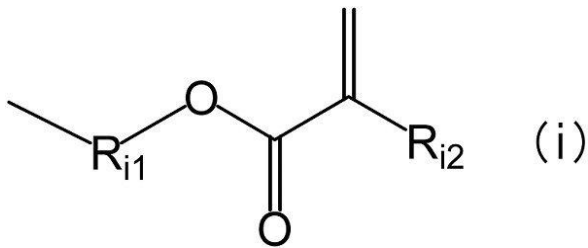
o～rは、それぞれ互いに独立して0～5の整数であり、

置換基 $R_A$ および $R_B$ は、互いに独立して同一または異なり、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、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）、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、

40

置換基 $R_C\sim R_F$ は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基 $R_A$ および $R_B$ と同一の意味を有する置換基、下記部分構造式(i)

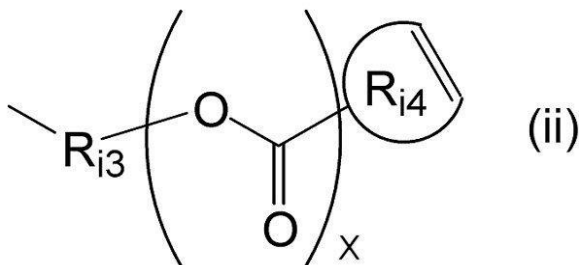
## 【化7】



(ここで、 $\text{R}_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i2}$  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、下記部分構造式 (ii)

10

## 【化8】



(ここで、 $\text{R}_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i4}$  は、炭素とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 を表す) で表される置換基、および下記部分構造式 (iii)

20

## 【化9】



(ここで、 $\text{R}_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) 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、前記置換基  $\text{R}_A \sim \text{R}_F$  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置換基  $\text{R}_C \sim \text{R}_F$  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。

30

## 【請求項6】

1 が、2 以上である、請求項 5 に記載の化合物。

## 【請求項7】

置換基  $\text{R}_A \sim \text{R}_F$  の少なくとも 1 つが、水素ではない、請求項 5 または 6 に記載の化合物。

40

## 【請求項8】

アリール基 A を含むトリアリールイミダゾール部位と、アリール基 B を含むトリ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 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項9】

架橋基 X が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  基、 $-\text{SiH}_2\text{OSiH}_2-$  基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$  基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$  基、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$

50

基、 $-CH_2OCH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基および $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 基からなる群より選ばれる1種または2種以上の架橋基である、請求項5~8のいずれか一項に記載の化合物。

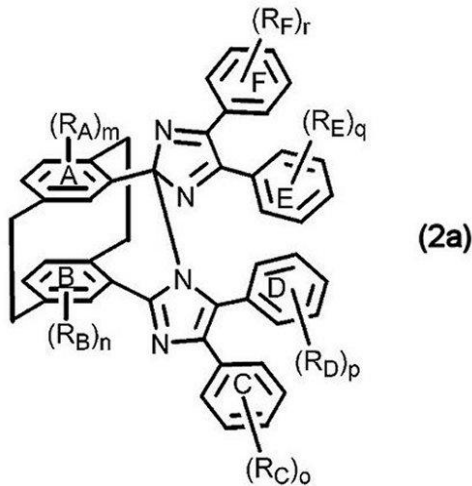
【請求項10】

mおよびnが0であり架橋基Xが非置換であるか、または置換基 $R_A$ 、 $R_B$ および置換基 $R_X$ が、メチル基である、請求項5~9のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項11】

請求項5に記載の一般式(2)が、下記一般式(2a)

【化10】



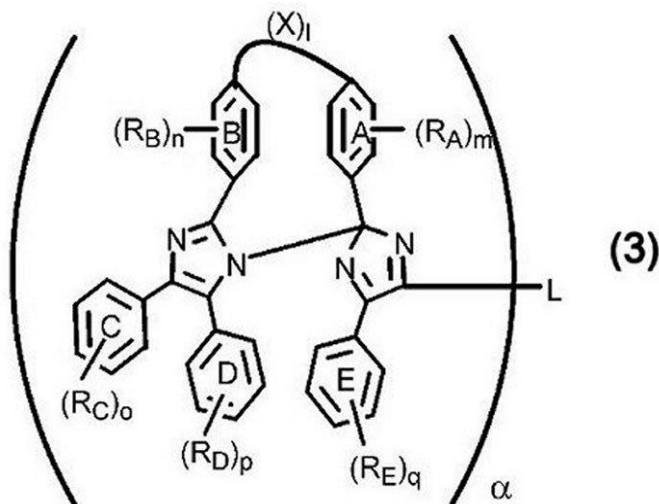
10

式中、mおよびnは、それぞれ互いに独立して0~3であり、  
o~rは、それぞれ互いに独立して0~5の整数であり、  
置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ請求項5に記載の一般式(2)における置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ と同一の意味を有する、  
で表される、請求項5~10のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項12】

下記一般式(3)

【化11】



20

30

40

式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X(ただし、1,8-ナフタレニレンを除く)によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1~5の整数であり

架橋基Xは、トリアリールイミダゾリルラジカル(TAIR)と共役しない架橋基であり

50

該架橋基 X 中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して 1 または 2 以上の置換基  $R_X$  によって置換されていてもよく、

は 1 ~ 9 の整数であり、

連結基 L は、1 つの環構造当たり炭素原子 5 ~ 8 個の芳香環 1 ~ 12 個からなる単環または多環芳香族化合物であり、

ビスイミダゾール骨格を含む構造単位中の 5 個のアリール基は、互いに独立して置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_E$  を有しないまたは有し、

置換基  $R_A$  および  $R_B$ 、 $R_C \sim R_E$  ならびに  $R_X$  のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ請求項 5 に記載の一般式 (2) における置換基  $R_A$  および  $R_B$ 、 $R_C \sim R_E$  ならびに  $R_X$  と同一の意味を有し、

m および n は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 4 の整数であり、

o ~ r は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 5 の整数であり、

前記置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_E$  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、該環上および前記連結基 L の芳香環上に、さらに置換基  $R_L$  を有しないまたは有し、

置換基  $R_L$  は、請求項 5 に記載の一般式 (2) における  $R_C \sim R_E$  と同一の意味を有する

で表される化合物。

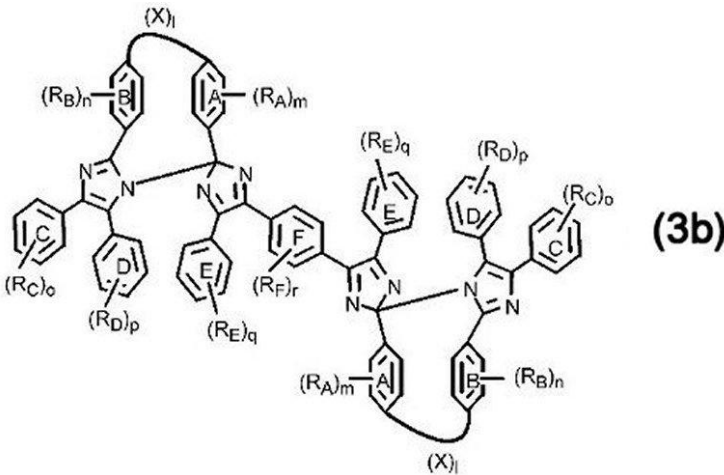
【請求項 13】

1 が、2 以上である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の一般式 (3) が、下記一般式 (3b)

【化 12】



式中、11 個のアリール基は、置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  を有しないまたは有し、

該アリール基の有する置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ請求項 5 に記載の一般式 (2) における置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  と同一の意味を有し、

X および l は請求項 5 に記載の一般式 (2) における X および l と同一の意味を有し、

m、n および r は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 4 の整数であり、

o ~ q は、それぞれ互いに独立しておよび 0 ~ 5 の整数である、

で表される、請求項 12 または 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

請求項 12 に記載の一般式 (3) が、下記一般式 (3c)

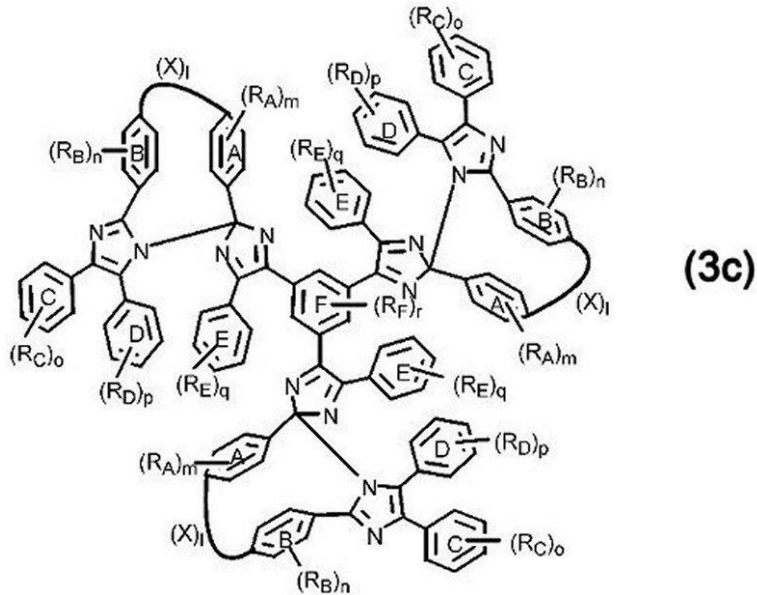
10

20

30

40

## 【化 1 3】



10

式中、16個のアリール基は、置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  を有しないまたは有し、該アリール基の有する置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ請求項5に記載の一般式(2)における置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  と同一の意味を有し、  
 $X$  および  $l$  は請求項5に記載の一般式(2)における  $X$  および  $l$  と同一の意味を有し、  
 $m$  および  $n$  は、それぞれ互いに独立して0~4の整数であり、  
 $o \sim q$  は、それぞれ互いに独立して0~5の整数であり、  
 $r$  は0~3の整数である、  
 で表される、請求項12または13に記載の化合物。

20

## 【請求項16】

架橋基  $X$  が、 $-CH_2CH_2-$  基、 $-CH_2CH_2CH_2-$  基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-SiH_2OSiH_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3CH_2)_2OSi(CH_2CH_3)_2-$  基、 $-CH_2SCH_2-$  基、 $-CH_2OCH_2-$  基、 $-OCH_2CH_2O-$  基および  $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$  基からなる群より選ばれる1種または2種以上の架橋基である、請求項12~15のいずれか一項に記載の化合物。

30

## 【請求項17】

$m$  および  $n$  が0であり架橋基  $X$  が非置換であるか、または置換基  $R_A$ 、 $R_B$  および  $R_X$  が、メチル基である、請求項12~16のいずれか一項に記載の化合物。

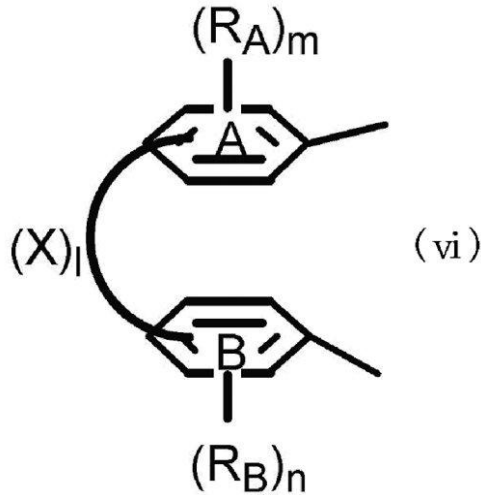
## 【請求項18】

下記部分構造式(vi)

40



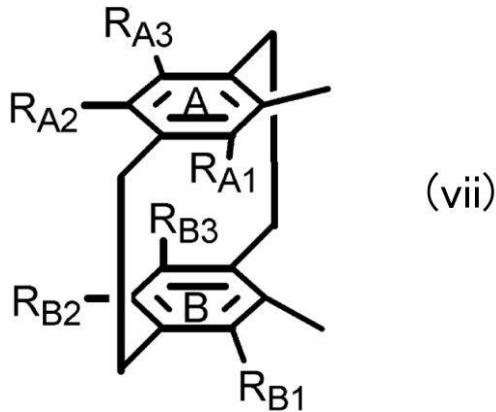
【化 1 4】



10

で表される構造が、下記部分構造式 (vii)

【化 1 5】



20

式中、置換基  $R_{A1} \sim R_{A3}$  および  $R_{B1} \sim R_{B3}$  は、互いに独立して、同一または異なり、それぞれ請求項 1 2 に記載の一般式 (3) における置換基  $R_A$  および  $R_B$  と同一の意味を有する置換基または水素原子である、

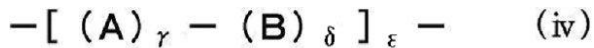
30

で表される、請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 9】

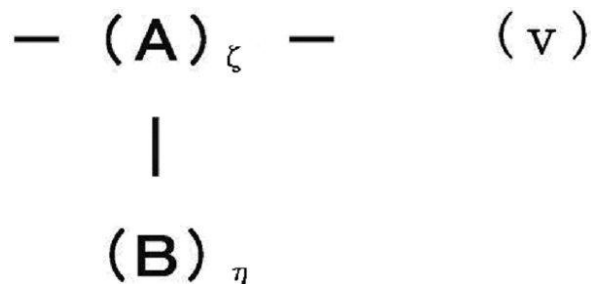
下記部分構造式 (iv)

【化 1 6】



および/または、下記部分構造式 (v)、

【化 1 7】



40

式中、A は、炭素、窒素および酸素原子からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の原子からなる任意の連結基であり、

B は、請求項 5 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の化合物の誘導体であり、

50

A - B は、前記連結基と前記化合物の置換基  $R_C \sim R_F$  および  $R_L$  から選ばれる 1 個または 2 個の置換基との結合を表し、

は 0 以上の整数であり、

、 、 および 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を有する、高分子化合物。

【請求項 20】

請求項 5 ~ 19 のいずれか一項に記載の化合物および / または高分子化合物を含有するフォトクロミック材料。

【請求項 21】

請求項 5 ~ 19 のいずれか一項に記載の化合物および / または高分子化合物を含有する溶媒。

10

【請求項 22】

請求項 5 ~ 19 のいずれか一項に記載の化合物および / または高分子化合物を含有する樹脂。

【請求項 23】

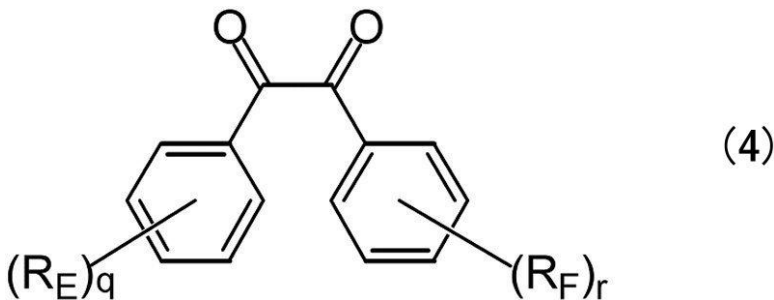
フォトクロミック性を有する材料組成物であって、請求項 5 ~ 22 のいずれか一項に記載の化合物、高分子化合物、フォトクロミック材料、溶媒および樹脂からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上を含有する、調光材料、ホログラム材料、インク材料、光情報表示デバイス、光スイッチ素子およびフォトレジスト材料からなる群から選択される、前記材料組成物。

20

【請求項 24】

請求項 5 ~ 11 のいずれか一項に記載の化合物の製造方法であって、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物と、下記一般式 (4)

【化 18】



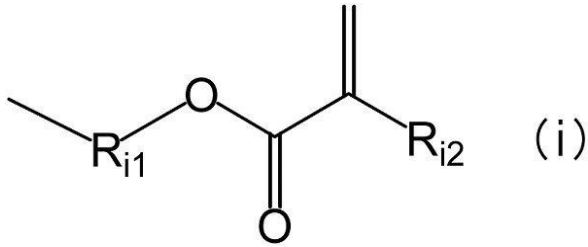
30

式中、2 個のアリール基は、互いに独立して置換基  $R_E$  および  $R_F$  を有しないまたは有し、

該置換基  $R_E$  および  $R_F$  は、互いに独立して同一または異なり、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、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、アルコキシ基、 $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$  基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$  基、 $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$  基 (ここで、 $Y_1 \sim Y_3$  は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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)、下記部分構造式 (i)

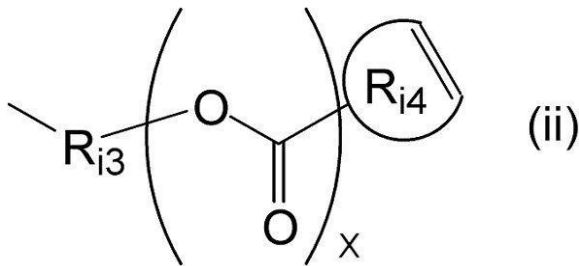
40

## 【化 19】



(ここで、 $\text{R}_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i2}$  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、下記部分構造式 (ii)

## 【化 20】



(ここで、 $\text{R}_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i4}$  は、炭素数とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 を表す) で表される置換基、ならびに下記部分構造式 (iii)

## 【化 21】



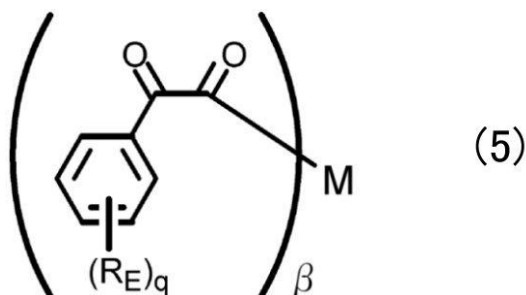
(ここで、 $\text{R}_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $\text{R}_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) で表される置換基からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基であり、

$q$  および  $r$  は、互いに独立して 0 ~ 5 の整数であり、  
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、  
で表される化合物とを反応させる、前記製造方法。

## 【請求項 25】

請求項 12 ~ 18 のいずれか一項に記載の化合物の製造方法であって、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物と、下記一般式 (5)

## 【化 22】



式中、 $\beta$  は 1 ~ 9 の整数であり、

10

20

30

40

50

連結基 M は、1 つの環構造当たり炭素原子 5 ~ 8 個の芳香族環 1 ~ 12 個からなる単環または多環芳香族化合物であり、

1, 2 - ジケトン骨格を含む構造単位中のアリール基は、置換基  $R_E$  を有しないまたは有し、

該アリール基の有する置換基のすべては、互いに独立して同一または異なり、請求項 2.4 に記載の一般式 (4) の  $R_E$  と同じ意味を有し、

q は 1 ~ 5 の整数であり、

前記置換基  $R_E$  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、該環上および前記連結基 M の芳香環上に、さらに置換基  $R_M$  を有しないまたは有する、

で表される化合物とを反応させる、前記製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール新規化合物および該化合物の製造方法、ならびに該製造方法に用いられる前駆体化合物に関する。さらに詳しくは、高速な発消色特性と高い発色濃度を併せ持ち、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、架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール新規化合物、ビスイミダゾール骨格を含む構造単位を複数重合させた該化合物の多量体化合物、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、ならびに該製造方法に用いられるキー化合物となる前駆体化合物

【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)、スピロオキサジン (特許文献 2) 等が知られており、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】

ヘキサアリー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ー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 つのトリアリー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等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 分子のトリアリー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, 8-NDPI-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があり、様々な目的に応じた用途への応用という観点において、

10

20

30

40

50

十分な特性を有するフォトクロミック化合物ではなかった。

【先行技術文献】

【0006】

【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

【0007】

【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.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって本発明は、上記の問題点を解消し、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、さらには発色の色調および濃度の精密制御をも実現して、様々な目的に応じた用途への応用が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。さらに本発明は、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、フォトクロミック化合物の製造方法およびその製造方法に用いられる前駆体化合物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

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、光照射により生成する2つのトリアリールイミダゾリルラジカル(TAIR)を、架橋基によって束縛すること、特に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できることを見出した。本発明者らはまた

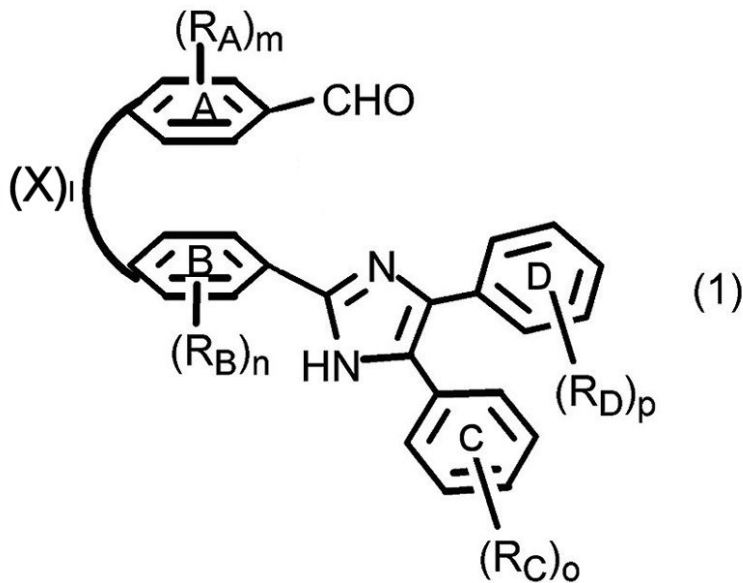
30

、2つのTAIR部位の構造を用途に応じて最適に分子設計した非対称構造の架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール化合物とすることにより、発色の色調および濃度の精密制御が可能となることを見出した。本発明者らはさらに、イミダゾール骨格とアルデヒド基を有する特定の構造の前駆体化合物をキー化合物として合成を行うことにより、分子構造の設計と合成の自由度を高めることが可能なフォトクロミック化合物の製造方法を実現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。

【0010】

すなわち本発明は、下記一般式(1)

## 【化1】



10

式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X（ただし、1,8-ナフタレニレンを除く）によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1～5の整数であり、

20

該架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して1または2以上の置換基 $R_x$ によって置換されていてもよく、

$R_x$ は、互いに独立して同一または異なり、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、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）からなる群より

30

## 【0011】

A～Dの4個のアリール基は、互いに独立して置換基 $R_A\sim R_D$ を有しないまたは有し、mおよびnは、それぞれ互いに独立して0～4の整数であり、

oおよびpは、それぞれ互いに独立して0～5の整数であり、

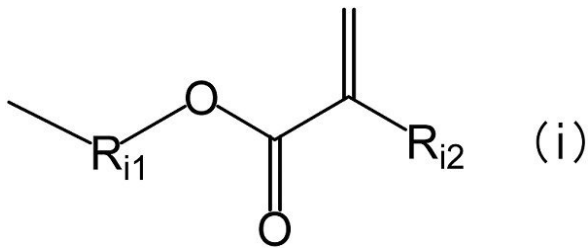
置換基 $R_A$ および $R_B$ は、互いに独立して同一または異なり、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基、炭素数1～20の直鎖状または分枝状の、アルキル基、アルキルアミノ基およびアルコキシ基、ならびに $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$ 基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$ 基および $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$ 基（ここで、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、炭素数1～20の直鎖状または分枝状の、アルキル基またはアルキレン基を表し、 $Z_1\sim Z_3$ は、それぞれ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）、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、

40

## 【0012】

置換基 $R_C$ および $R_D$ は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基 $R_A$ および $R_B$ と同一の意味を有する置換基、下記部分構造式(i)

## 【化2】



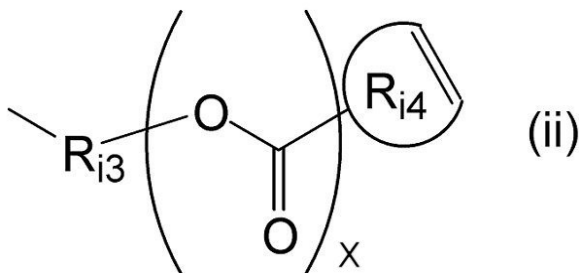
(ここで、 $R_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i2}$  は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す) で表される置換基、

10

## 【0013】

下記部分構造式 (ii)

## 【化3】



20

(ここで、 $R_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i4}$  は、炭素とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 を表す) で表される置換基、および下記部分構造式 (iii)

## 【化4】



30

## 【0014】

(ここで、 $R_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) 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、

さらに前記置換基  $R_A \sim R_D$  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置換基  $R_C$  および  $R_D$  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。

## 【0015】

また、本発明は、1 が 2 以上である、上記の化合物に関する。

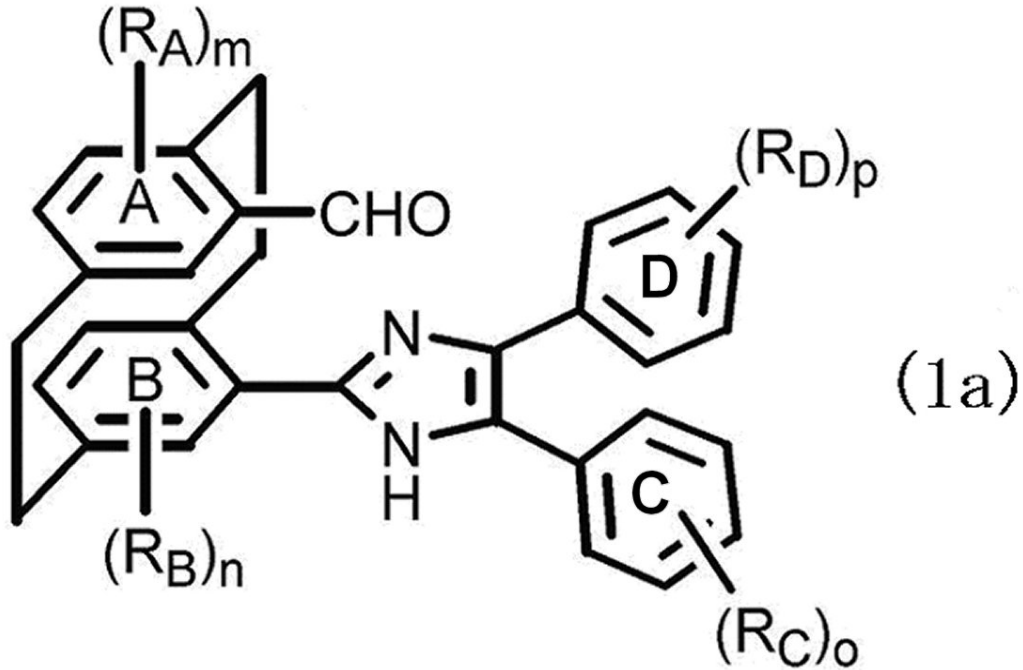
また、本発明は、架橋基がトリアリールイミダゾリルラジカル (TAIR) と共役しない架橋基である、上記の化合物に関する。

40

さらに、本発明は、 $m$  および  $n$  が 0 であり架橋基  $X$  が非置換であるか、または置換基  $R_A$ 、 $R_B$  および  $R_X$  が、メチル基である、上記の化合物に関する。

さらにまた、本発明は、下記一般式 (1a)

【化5】



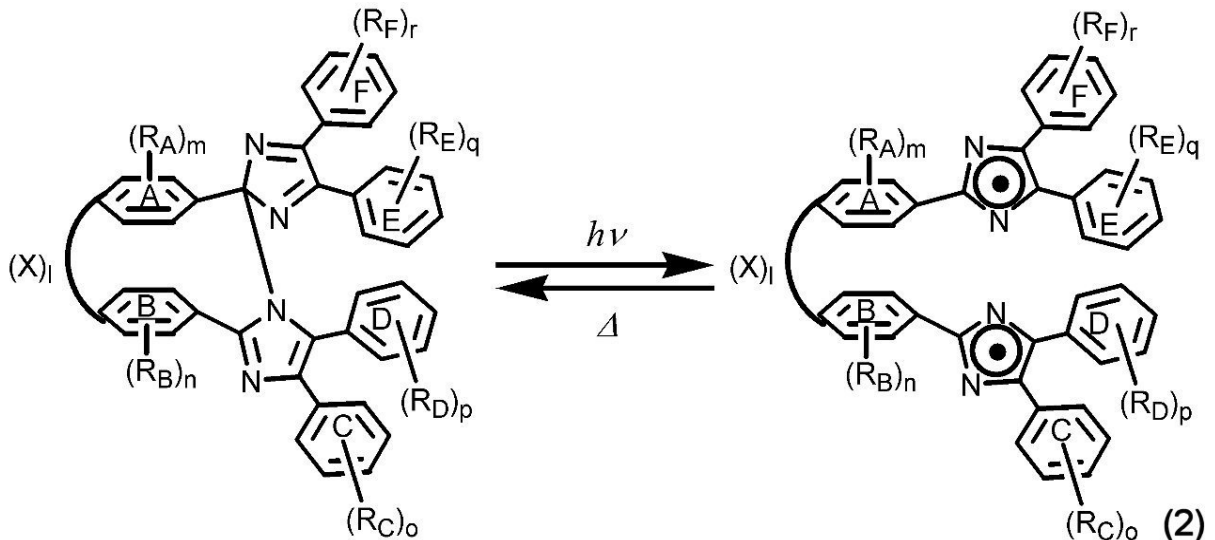
10

で表される、上記の化合物に関する。

20

また本発明は、下記一般式(2)

【化6】



30

式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X(ただし、1,8-ナフタレニレンを除く)によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1~5の整数であり、

40

該架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して1または2以上の置換基 $R_x$ によって置換されていてもよく、

$R_x$ は、互いに独立して同一または異なり、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、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、 $Y_1\sim Y_3$ は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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)、か

50



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、  
A ~ F の 6 個のアリール基は、互いに独立して置換基  $R_A \sim R_F$  を有しないまたは有し、  
【0016】

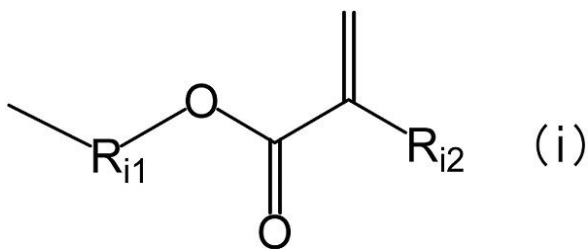
m および n は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 4 の整数であり、

o ~ r は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 5 の整数であり、

置換基  $R_A$  および  $R_B$  は、互いに独立して同一または異なり、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、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、  
10  $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$  基および  $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$  基（ここで、 $Y_1 \sim Y_3$  は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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）、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  $R_C \sim R_F$  は、互いに独立して同一または異なり、前記置換基  $R_A$  および  $R_B$  と同一の意味を有する置換基、下記部分構造式 (i)

【化 7】

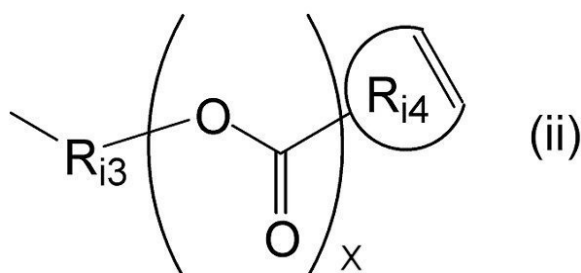


(ここで、 $R_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i2}$  は、水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す) で表される置換基、

【0017】

下記部分構造式 (ii)

【化 8】



(ここで、 $R_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i4}$  は、炭素とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、x は、0 または 1 を表す) で表される置換基、および下記部分構造式 (iii)

【化 9】



【0018】

(ここで、 $R_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) 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、

前記置換基  $R_A \sim R_F$  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置換基  $R_C \sim R_F$  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。

【0019】

また本発明は、1が2以上である、前記化合物に関する。

さらに本発明は、置換基  $R_A \sim R_F$  の少なくとも1つが、水素ではない、前記の化合物に関する。

また本発明は、アリール基 A を含むトリアリールイミダゾール部位と、アリール基 B を含むトリ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、前記化合物に関する。

10

さらにまた本発明は、架橋基が、トリアリールイミダゾールラジカル (TAIR) と共役しない架橋基である、前記化合物に関する。

さらに本発明は、架橋基が、 $-CH_2CH_2-$  基、 $-CH_2CH_2CH_2-$  基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$  基、 $-SiH_2OSiH_2-$  基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$  基、 $-Si(CH_3CH_2)_2OSi(CH_2CH_3)_2-$  基、 $-CH_2SCH_2-$  基、 $-CH_2OCH_2-$  基、 $-OCH_2CH_2O-$  基および  $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$  基からなる群より選ばれる1種または2種以上の架橋基である、前記化合物に関する。

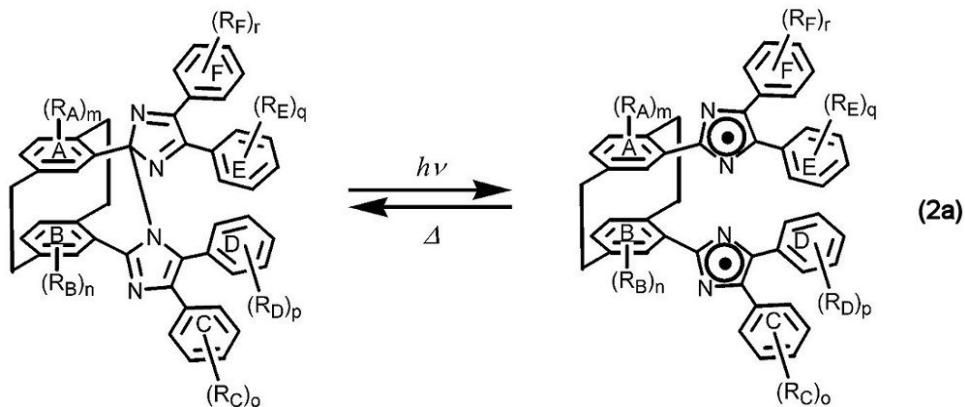
20

【0020】

また本発明は、 $m$  および  $n$  が 0 であり架橋基 X が非置換であるか、または置換基  $R_A$ 、 $R_B$  および置換基  $R_X$  が、メチル基である前記化合物に関する。

また本発明は、一般式 (2) が、下記一般式 (2a)

【化10】



30

式中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 3 であり、

$o \sim r$  は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 5 の整数であり、

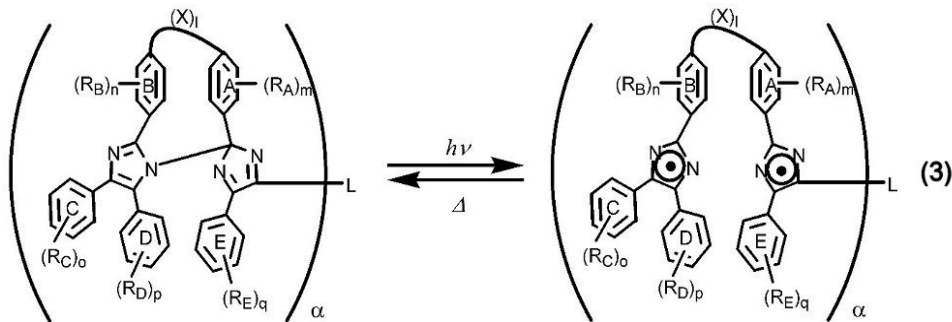
置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  は、互いに独立して同一または異なり、それぞれ上記の一般式 (2) における置換基  $R_A$  および  $R_B$  ならびに  $R_C \sim R_F$  と同一の意味を有する、で表される、前記化合物に関する。

40

【0021】

さらにまた、本発明は、下記一般式 (3)

## 【化 1 1】



10

式中、AおよびBの2個のアリール基は、架橋基X（ただし、1,8-ナフタレニレンを除く）によって、互いに炭素原子が架橋されており、

lは1～5の整数であり、

該架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は、互いに独立して1または2以上の置換基 $R_X$ によって置換されているもよく、

は1～9の整数であり、

連結基Lは、1つの環構造当たり炭素原子5～8個の芳香環1～12個からなる単環または多環芳香族化合物であり、

ピスイミダゾール骨格を含む構造単位中のA～Eの5個のアリール基は、互いに独立して置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_E$ を有しないまたは有し、

20

置換基 $R_A$ および $R_B$ 、 $R_C \sim R_E$ ならびに $R_X$ のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ上記の一般式(2)における置換基 $R_A$ および $R_B$ 、 $R_C \sim R_E$ ならびに $R_X$ と同一の意味を有し、

mおよびnは、それぞれ互いに独立して0～4の整数であり、

o～rは、それぞれ互いに独立して0～5の整数であり、

前記置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_E$ 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、該環上および前記連結基Lの芳香環上に、さらに置換基 $R_L$ を有しないまたは有する、で表される化合物に関する。

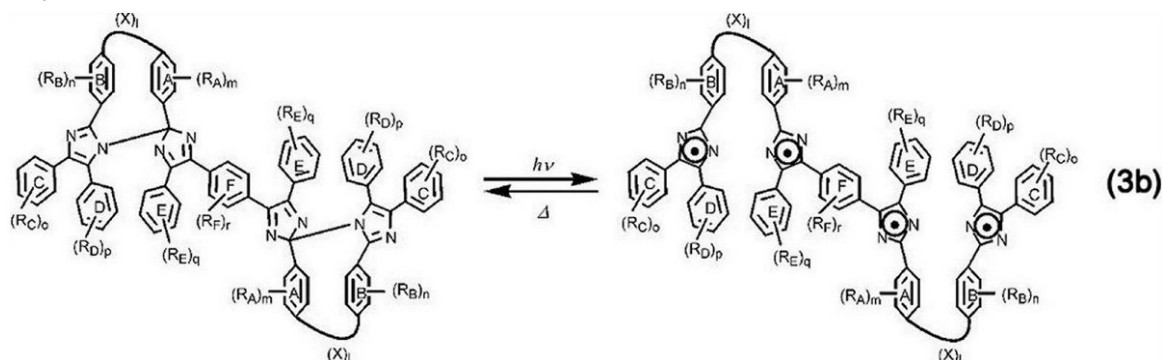
## 【0022】

30

また本発明は、1が2以上である、上記の化合物に関する。

また本発明は、前記一般式(3)が、下記一般式(3b)

## 【化 1 2】



40

式中、11個のアリール基は、置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ を有しないまたは有し、

該アリール基の有する置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ上記の一般式(2)における置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ と同一の意味を有し、

m、nおよびrは、それぞれ互いに独立して0～4の整数であり、

o～qは、それぞれ互いに独立しておよび0～5の整数である、

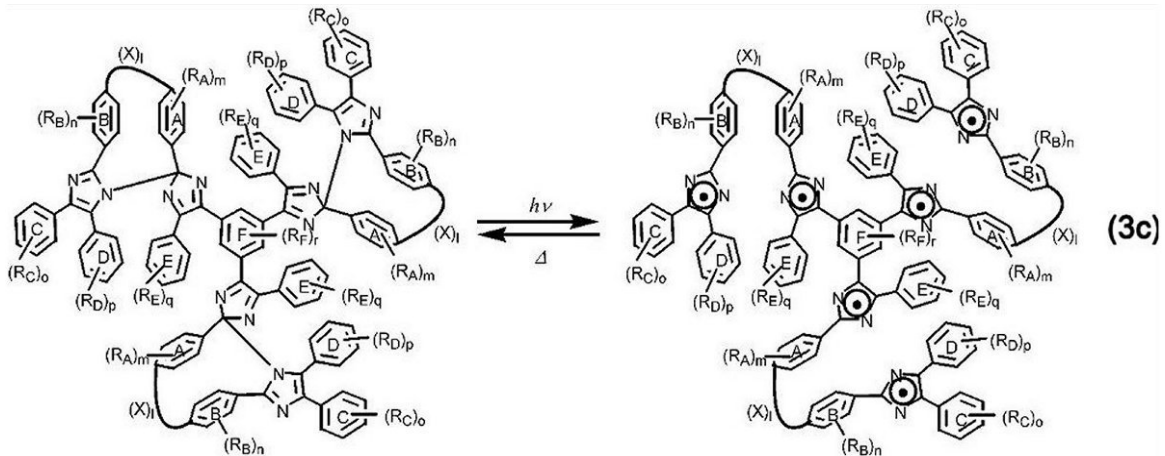
50

で表される前記化合物に関する。

【0023】

さらに本発明は、前記一般式(3)が、下記一般式(3c)

【化13】



10

式中、16個のアリール基は、置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ を有しないまたは有し、該アリール基の有する置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ のすべては、互いに独立して同一または異なり、それぞれ上記の一般式(2)における置換基 $R_A$ および $R_B$ ならびに $R_C \sim R_F$ と同一の意味を有し、  
 $m$ および $n$ は、それぞれ互いに独立して0~4の整数であり、  
 $o \sim q$ は、それぞれ互いに独立して0~5の整数であり、  
 $r$ は0~3の整数である、  
 で表される前記化合物に関する。

20

【0024】

さらに本発明は、架橋基が、トリアリールイミダゾリルラジカル(TAIR)と共役しない架橋基である、前記化合物に関する。

また本発明は、架橋基が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{SiH}_2\text{OSiH}_2-$ 基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基および $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基からなる群より選ばれる1種または2種以上の架橋基である、前記化合物に関する。

30

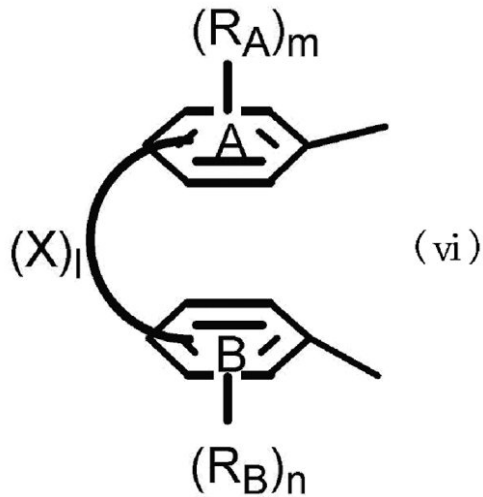
さらにまた本発明は、 $m$ および $n$ が0であり架橋基 $X$ が非置換であるか、または置換基 $R_A$ 、 $R_B$ および $R_X$ が、メチル基である、前記の化合物に関する。

【0025】

また本発明は、下記部分構造式(vi)

40

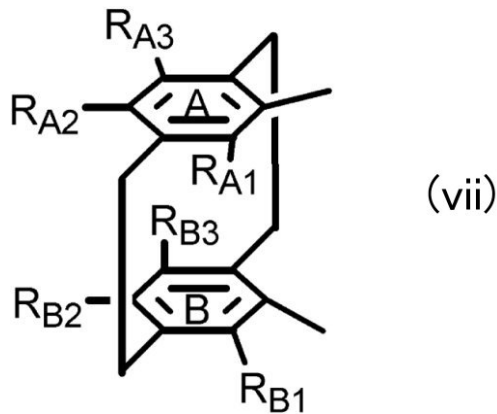
【化14】



10

で表される構造が、下記部分構造式 (vii)

【化15】



20

式中、置換基  $R_{A1} \sim R_{A3}$  および  $R_{B1} \sim R_{B3}$  は、互いに独立して、同一または異なり、それぞれ上記の一般式 (3) における置換基  $R_A$  および  $R_B$  と同一の意味を有する置換基または水素原子である、

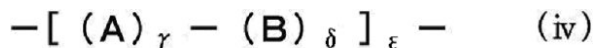
30

で表される前記化合物に関する。

【0026】

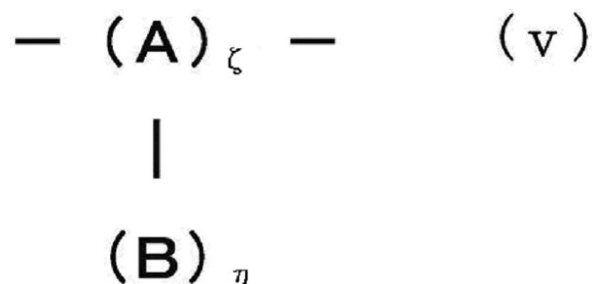
さらにまた本発明は、下記部分構造式 (iv)

【化16】



および/または、下記部分構造式 (v)、

【化17】



40

式中、Aは、炭素、窒素および酸素原子からなる群より選ばれる1種または2種以上の原子からなる任意の連結基であり、

Bは、上記の化合物の誘導体であり、

50

A - B は、前記連結基と前記化合物の置換基  $R_C \sim R_F$  および  $R_L$  から選ばれる 1 個または 2 個の置換基との結合を表し、

は 0 以上の整数であり、

、および 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を有する、高分子化合物に関する。

【0027】

また本発明は、前記いずれかに記載の化合物および/または高分子化合物を含有するフォトクロミック材料に関する。

さらに本発明は、前記いずれかに記載の化合物および/または高分子化合物を含有する溶媒に関する。

10

また本発明は、前記いずれかに記載の化合物および/または高分子化合物を含有する樹脂に関する。

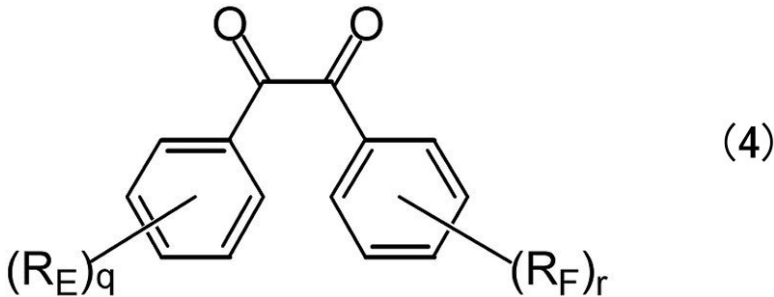
さらに本発明は、フォトクロミック性を有する材料組成物であって、前記いずれかに記載の化合物、高分子化合物、フォトクロミック材料、溶媒および樹脂からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上を含有する、調光材料、ホログラム材料、インク材料、光情報表示デバイス、光スイッチ素子およびフォトレジスト材料からなる群から選択される、前記材料組成物に関する。

【0028】

また本発明は、前記の化合物の製造方法であって、前記前駆体化合物と、下記一般式 (4)

20

【化18】



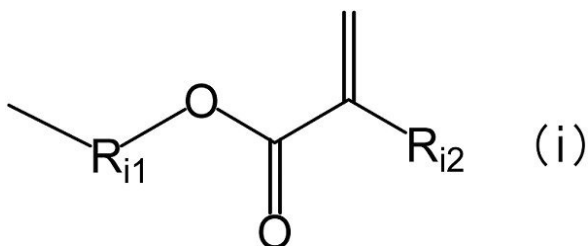
式中、2 個のアリール基は、互いに独立して置換基  $R_E$  および  $R_F$  を有しないまたは有し

30

、該置換基  $R_E$  および  $R_F$  は、互いに独立して同一または異なり、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、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、アルコキシ基、 $-Y_1-SiZ_1Z_2Z_3$  基、 $-Y_1-SiY_2Z_1Z_2$  基、 $-Y_1-SiY_2Y_3Z_1$  基 (ここで、 $Y_1 \sim Y_3$  は、それぞれ互いに独立して同一または異なり、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、それぞれ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)、下記部分構造式 (i)

40

【化19】



(ここで、 $R_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 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

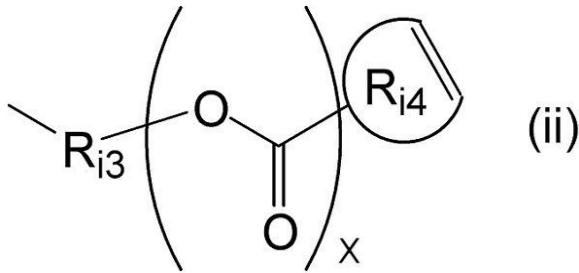
50

り選ばれる 1 種または 2 種以上の置換基、

【 0 0 2 9 】

下記部分構造式 ( i i )

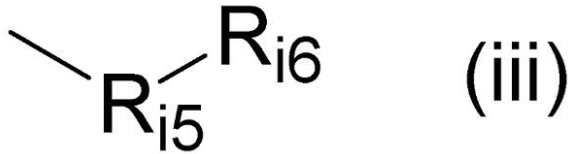
【 化 2 0 】



10

(ここで、 $R_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i4}$  は、炭素数とケイ素数との合計が 5 ~ 10 である環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 を表す) で表される置換基、ならびに下記部分構造式 ( i i i )

【 化 2 1 】



20

【 0 0 3 0 】

(ここで、 $R_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) 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、

$q$  および  $r$  は、互いに独立して 0 ~ 5 の整数であり、

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、

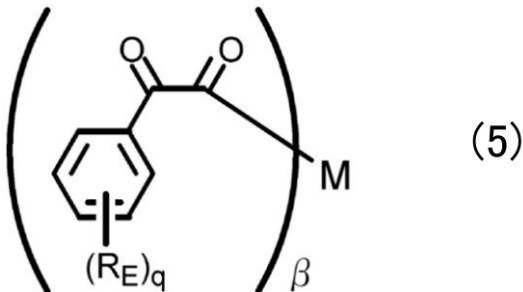
で表される化合物とを反応させる、前記製造方法に関する。

30

【 0 0 3 1 】

また本発明は、前記の化合物の製造方法であって、前記前駆体化合物と、下記一般式 ( 5 )

【 化 2 2 】



40

式中、 $\beta$  は 1 ~ 9 の整数であり、

連結基  $M$  は、1 つの環構造当たり炭素原子 5 ~ 8 個の芳香族環 1 ~ 12 個からなる単環または多環芳香族化合物であり、

1, 2 - ジケトン骨格を含む構造単位中のアリール基は、置換基  $R_E$  を有しないまたは有し、

該アリール基の有する置換基のすべては、互いに独立して同一または異なり、上記の一般式 ( 4 ) の  $R_E$  と同じ意味を有し、

$q$  は 1 ~ 5 の整数であり、

50

前記置換基  $R_E$  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、該環上および前記連結基  $M$  の芳香環上に、さらに置換基  $R_M$  を有しないまたは有する、

で表される化合物とを反応させる、前記製造方法に関する。

#### 【0032】

なお、前記一般式(2)、(2a)、(3)、(3b)および(3c)において、「 $h$ 」は、本発明の化合物が紫外光等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、「 $h$ 」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ビスイミダゾール単量体または多量体に可逆的に移行することを意味する。本明細書中において、例えば「式(2)で表される化合物」という語は、式(2)の左辺で表される化合物であって、エネルギー( $h$ )の吸収により右辺のラジカル種へと遷移し、熱エネルギーの吸収により左辺の化合物に可逆的に移行する化合物のことをいう。

10

#### 【0033】

本発明の  $HABI$  を含む化合物は、紫外光または可視光等の照射により生成する2つのトリアリールイミダゾリルラジカル( $TAIR$ )のアリール基を、架橋基によって束縛していること、特に  $TAIR$  と共役しない架橋基によって束縛していることが特徴であり、これにより2つの  $TAIR$  が離れて拡散することを抑制し、さらには  $TAIR$  と架橋基が共役して共鳴構造をとることでラジカルが必要以上に安定化してしまうことを抑制している。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0034】

本発明の架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール化合物および該化合物の多量体化合物は、従来のフォトクロミック化合物と比較して、熱安定性と経時安定性に優れ、高速な発消色特性と高い発色濃度を併せ持つ。特に視覚的に、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可能とする。さらには、分子構造を用途や目的に応じて最適に設計することができ、好ましくは上記一般式(2)において  $R_A \sim R_F$  のいずれかが水素原子ではない置換基を有し、より好ましくは非対称構造を有することにより、または上記一般式(3)で表される多量体構造にすることにより、発色の色調および濃度等のフォトクロミック特性の精密制御も可能とする。したがって、本発明の化合物は、太陽光に反応する調光材料、光スイッチ素子、光情報表示デバイス、フォトレジスト材料、ホログラム材料、インク材料等の広い分野に応用が期待できるものである。

30

#### 【0035】

また、本発明の前駆体化合物を用いた上記化合物の製造方法は、フォトクロミック化合物の分子構造の設計と合成の自由度を高めることが可能である。したがって、広範な用途への応用が可能な多様な構造を有するフォトクロミック化合物の製造への応用が期待できるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0036】

【図1】単結晶X線構造解析によって明らかにした、実施例1の *pseudogem*-ビス(ジフェニルイミダゾール)[2.2]パラシクロファン(以下「*pseudogem*-*bisDP*I[2.2]パラシクロファン」ともいう)の分子構造を示した図である。

40

【図2】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3】実施例1および比較例1の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

#### 【0037】

【図4】*pseudogem*-*bisDP*I[2.2]パラシクロファン(溶媒:ジクロロメタン、濃度:  $2.1 \times 10^{-4} M$ ) のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定に

50



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】 *pseudogem-bisDP I [2.2]* パラシクロファン（溶媒：ジクロロメタン、濃度： $2.1 \times 10^{-4}$  M）のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

【0038】

【図6】 実施例2の *pseudogem-bisDP I [2.2]* パラシクロファンを含有するPMMA薄膜の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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7】 実施例2のPMMA薄膜の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、ナノ秒紫外レーザーを照射する前とナノ秒紫外レーザーを1,000回照射ごとの、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

10

【図8】 実施例2のPMMA薄膜の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、ナノ秒紫外レーザーを照射する前とナノ秒紫外レーザーを10,000回照射後の、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果の比較を示したグラフである。

【0039】

【図9】 実施例3の1,3-ビス（トリフェニルイミダゾール）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン（以下「*bisTPI-TMDS*」ともいう）ベンゼン溶液の、紫外光照射前と紫外光照射後の可視吸収スペクトルの測定結果を示したグラフである。

【図10】 実施例5の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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。

20

【図11】 実施例5の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

【0040】

【図12】 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13】 単結晶X線構造解析によって明らかにした、実施例7の化合物の分子構造を示した図である。

【図14】 実施例7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15】 実施例7の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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。

30

【図16】 実施例7の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

【0041】

【図17】 実施例8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18】 実施例8の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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19】 実施例8の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

40

【図20】 実施例9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。

【0042】

【図21】 実施例9の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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22】 実施例9の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、吸収帯（400 nm）の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図23】 実施例10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24】 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ス測定における

50

、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。

【0043】

【図25】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おける、吸収帯(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図26】実施例11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27】実施例11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28】実施例11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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

10

【0044】

【図29】単結晶X線構造解析によって明らかにした、実施例12の化合物の分子構造を示した図である。

【図30】実施例12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31】実施例12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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図32】実施例13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。

20

【図33】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34】実施例13の化合物(実線)および無置換体である実施例1の化合物(点線)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(750nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図35】実施例14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36】実施例14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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

30

【0045】

【図37】実施例15のポリマーの、溶液状態での、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38】実施例15のポリマーの、溶液状態での、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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図39】実施例15のポリマーの、薄膜状態での、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。

40

【図40】実施例15のポリマーの、薄膜状態での、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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【0046】

【図41】実施例16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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【図42】実施例16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43】実施例17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(400nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

50

【図44】実施例17の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定における、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。

【発明を実施するための形態】

【0047】

本発明の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物の1つの態様は、前記一般式(2)、具体的には例えば(2a)で表される。

上記各一般式中、2つのアリアル基AおよびBは、架橋基X(ただし、1,8-ナフタレニレンを除く)によって互いに炭素原子が架橋されており、架橋基Xの本数1は、有機合成の工程数、用途に応じたフォトクロミック特性、熱安定性等を考慮して、好ましくは1~3であり、より好ましくは2または3である。また、AおよびBの2つが最も簡単なアリアル基であるフェニル基の場合には、架橋基が結合する位置は、AおよびBの2つのフェニル基のオルト位、メタ位およびパラ位のいずれであってもよい。さらに、分岐構造を有する架橋基により、1本の架橋基の一端または両端が2以上の炭素原子と結合して架橋してもよい。

【0048】

本発明の化合物は、好ましくは置換基 $R_A \sim R_F$ の少なくとも1つが水素ではない。 $R_A \sim R_F$ の少なくとも1つに水素以外の置換基を有することにより、発色の色調や濃度、発消色の応答速度など、所望のフォトクロミック特性をコントロールすることができる。より好ましくは非対称構造にすることで、さらにこれらのフォトクロミック特性を精密に制御が可能となる。また、多量体構造にすることによっても同様に精密な制御が可能となる。

【0049】

本発明の化合物の架橋基は、アリアル基Aとアリアル基Bとを連結可能な基であれば、当業者に知られたいずれの構造を有していてもよい。好ましくは共鳴安定化エネルギーの高い芳香族骨格以外の架橋基であり、より好ましくはトリアリアルイミダゾリルラジカル(TAIR)と共役しない架橋基である。TAIRと共役しない架橋基とは、架橋基部位に共役二重結合を有しておらず、2つのTAIRおよび該架橋基が共役して共鳴構造をとることができない架橋基を意味する。

【0050】

本発明の化合物の架橋基としては、具体的には、好ましくは結合性の $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-SiH_2OSiH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3CH_2)_2OSi(CH_2CH_3)_2-$ 基、 $-CH_2SCH_2-$ 基、 $-CH_2OCH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 基および $-CH_2COCH_2-$ 基等が挙げられ、より好ましくは、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$ 基、 $-CH_2SCH_2-$ 基等が挙げられる。これらの架橋基を1種または2種以上用いて架橋してもよい。

【0051】

架橋基X中に水素原子が存在する場合、該水素原子は置換基 $R_X$ によって置換されていてもよい。置換基 $R_X$ は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、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、 $Y_1 \sim Y_3$ 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

10

20

30

40

50

、互いに独立して、同一であっても異なっていてもよく、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。) 等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。

## 【0052】

これらの架橋基の数、種類、長さにより、本発明の化合物の A および B の 2 つのアリール基間の距離および角度、2 つのイミダゾール環の距離および角度、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。

## 【0053】

前記一般式 (2) および (2a) において、2 個のアリール基 A および B の架橋基 X が結合していない炭素原子は、互いに独立して置換基  $R_A$  および  $R_B$  を有してもよく、添字 m および n は、互いに独立して 0 ~ 4 の整数であり、またその他の 4 個のアリール基 C ~ F は、互いに独立して置換基  $R_C \sim R_F$  を有してもよく、添字 o ~ r は、互いに独立して 0 ~ 5 の整数である。

## 【0054】

上記置換基  $R_A$  および  $R_B$  は、互いに独立して、同一であっても異なっていてもよく、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、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、 $Y_1 \sim Y_3$  は、互いに独立して、同一であっても異なっていてもよく、 $Y_1 \sim Y_3$  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、互いに独立して、同一であっても異なっていてもよく、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。) 等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。

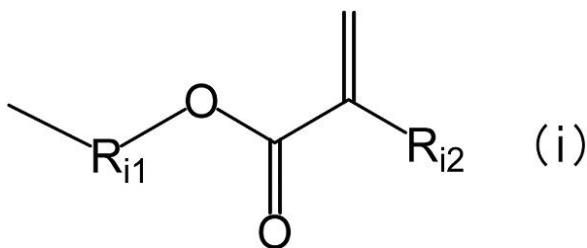
## 【0055】

また、上記置換基  $R_C \sim R_F$  は、互いに独立して、同一であっても異なっていてもよく、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、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いてもよく、 $Y_1 \sim Y_3$  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。)、

## 【0056】

下記部分構造式 (i)

## 【化 23】



(ここで、 $R_{i1}$  は、炭素数 1 ~ 20 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、

## 【0057】

10

20

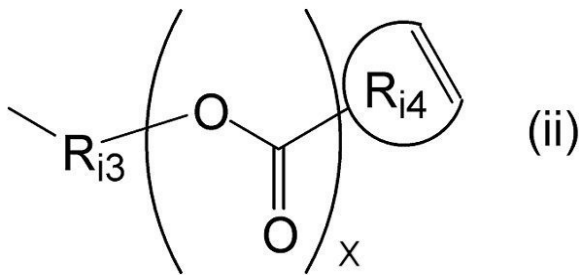
30

40

50

下記部分構造式 ( i i )

【化 2 4】



10

(ここで、 $R_{i3}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i4}$  は、炭素数とケイ素数との合計が 5 ~ 10 となる環状オレフィンを表し、 $x$  は、0 または 1 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、

【0058】

ならびに下記部分構造式 ( i i i )

【化 2 5】



20

(ここで、 $R_{i5}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表し、 $R_{i6}$  は、エチレン基、もしくはアセチレン基を表す) で表される置換基等から選択される置換基である。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。上記  $R_{i4}$  の環状オレフィンにおいて、炭素数とケイ素数の合計は 5 ~ 10 となる。したがって、例えば炭素数 3、ケイ素数 3 や、炭素数 6、ケイ素数 0 などの場合も包含される。

【0059】

本発明の化合物は、好ましくは、前記各一般式において、置換基  $R_A \sim R_F$  の少なくとも 1 つが水素原子ではない、すなわち、 $m \sim r$  の少なくとも 1 つが 0 ではない架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾールの置換体化合物である。アリアル基 A ~ F のいずれかに置換基を有することにより、無置換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、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。より好ましくは、アリアル基 A を含むトリアリアルイミダゾール部位と、アリアル基 B を含むトリアリアルイミダゾール部位との構造が異なる、非対称構造の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物である。構造が異なりエネルギー準位や吸収波長等が異なる 2 つのトリアリアルイミダゾールラジカル ( T A I R ) 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。したがって、特に非対称構造の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール合成に用いられる化合物である上記一般式 ( 1 ) で表される化合物もまた、本願発明に包含される。

30

40

【0060】

例えば、T A I R の共鳴構造、エネルギー準位および吸収波長等を変化させる、アリアル基 A を含むトリアリアルイミダゾール部位の有する置換基  $R_A$ 、 $R_E$  および  $R_F$  と、B のアリアル基を含むトリアリアルイミダゾール部位の有する置換基  $R_B$ 、 $R_C$  および  $R_D$  との、置換基の種類 ( 電子供与性、電子求引性の各種置換基 )、置換基の数 ( 1 ~ 5 個 )、置換基の結合位置 ( アリアル基のオルト位、メタ位およびパラ位 ) 等を互いに異なるものとするにより非対称構造とすることが例示され、有機合成の経路設計や分子設計の自由度等の観点から、好ましくは、置換基  $R_E$  および  $R_F$  と、置換基  $R_C$  および  $R_D$  との、置換基の種類、置換基の数、置換基の結合位置等を互いに異なるものとするにより

50

非対称構造とすることが例示される。

【0061】

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  $R_A \sim R_F$  としては、色調・応答速度制御の観点から、好ましくは、ジメチルアミノ基、メトキシ基などの電子供与基、ニトロ基、シアノ基などの電子吸引基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルコキシ基等から選ばれる置換基が挙げられ、より好ましくは、メトキシ基およびニトロ基等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。これらの置換基の電子吸引性、供与性、アリール基 A ~ F を含めた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

【0062】

本発明の化合物の上記置換基  $R_A \sim R_F$  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  $R_X$  は、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分枝状のアルキル基等から選ばれ、より好ましくは、メチル基である。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。また、非置換であることも同様に好ましい。

【0063】

また、上記置換基  $R_A \sim R_F$  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を形成してもよく、また該環上にさらに他の置換基を有していてもよく、該置換基は好ましくは置換基  $R_A \sim R_F$  と同一の意味を有する。これらの環構造や置換基により本発明の 2 つのトリ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。

20

さらに、本発明の化合物のアリール基 A ~ F 上の置換基の数、種類、該置換基により形成される芳香環等の構造等により、A および B の 2 つのアリール基間の距離および角度、2 つのイミダゾール環の距離および角度、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。

【0064】

前記一般式 (2) および (2a) で表される具体的な化合物としては、例えば、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン、1,3-ビス(トリフェニルイミダゾール)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (*bisTPITMDS*) およびこれらの化合物の誘導体等が挙げられる。

30

【0065】

本発明の別の態様として、前記一般式 (3)、例えば (3b) や (3c) など表される架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール化合物の多量体化合物が挙げられる。

上記一般式および部分構造式 (vi) 中、2 つのアリール基 A および B は、架橋基 X (ただし、1,8-ナフタレニレンを除く) によって互いに炭素原子が架橋されており、該架橋基 X 中の水素原子は、互いに独立して 1 または 2 以上の任意の置換基  $R_X$  によって置換されていてもよい。架橋基 X の本数  $l$  は、有機合成の工程数、用途に応じたフォトクロミック特性、熱安定性等を考慮して、好ましくは 1 ~ 3 であり、より好ましくは 2 または 3 である。また、A および B の 2 つが最も簡単なアリール基であるフェニル基の場合には、架橋基が結合する位置は、A および B の 2 つのフェニル基のオルト位、メタ位およびパラ位のいずれであってもよい。さらに、分岐構造を有する架橋基により、1 本の架橋基の一端または両端が 2 以上の炭素原子と結合して架橋してもよい。

40

【0066】

この態様の化合物の架橋基は、アリール基 A とアリール基 B とを連結可能な基であれば、当業者に知られたいずれの構造を有していてもよい。好ましくは共鳴安定化エネルギーの高い芳香族骨格以外の架橋基であり、より好ましくはトリアリールイミダゾールラジカ

50

ル(TAIR)と共役しない架橋基である。TAIRと共役しない架橋基とは、架橋基部位に共役二重結合を有しておらず、2つのTAIRおよび該架橋基が共役して共鳴構造をとることができない架橋基を意味する。

【0067】

この態様の化合物の架橋基としては、具体的には、好ましくは結合性の $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-SiH_2OSiH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3CH_2)_2OSi(CH_2CH_3)_2-$ 基、 $-CH_2SCH_2-$ 基、 $-CH_2OCH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 基および $-CH_2COCH_2-$ 基等が挙げられ、より好ましくは、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-$ 基、 $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2-$ 基、 $-CH_2SCH_2-$ 基等が挙げられる。これらの架橋基を1種または2種以上用いて架橋してもよい。

10

これらの架橋基の数、種類、長さにより、本発明の化合物のAおよびBの2つのアリール基間の距離および角度、2つのイミダゾール環の距離および角度、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】

前記一般式(3)において、ビスイミダゾール骨格を1つ含む構造単位の結合数は、1~9の整数であり、有機合成の経路設計および化合物の立体障害等の観点から、好ましくは1~6の整数であり、より好ましくは1~4の整数である。また、モル濃度当りの発色濃度等の観点から、好ましくは2~8の整数であり、より好ましくは2~6の整数であり、さらに好ましくは2~4の整数である。

20

また、連結基Lは、1つの環構造当たり炭素原子5~8個の芳香環1~12個からなる単環または多環芳香族化合物であり、有機合成の経路設計および化合物の立体障害等の観点から、1つの環構造当たりの炭素原子数は、好ましくは6個であり、芳香環の数は、好ましくは1~8個、より好ましくは1~4個である。

なお上記芳香環は、環員に少なくとも1つの炭素原子を有することを条件として、1または2以上の炭素原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等に置き変わった複素環であってもよく、芳香環の代わりに、炭素原子5~8個の脂肪族環であってもよく、上記ビスイミダゾール骨格を1つ含む構造単位の結合していない原子は1または2以上の任意の置換基 $R_L$ で置換されていてもよい。任意の置換基 $R_L$ は、好ましくは上記置換基 $R_C \sim R_F$ と同一の意味を有する。

30

【0069】

前記一般式(3)、(3b)および(3c)ならびに部分構造式(vi)~(vii)において、ビスイミダゾール骨格を含む構造単位中の2つのアリール基AおよびBの架橋基Xが結合していない炭素原子は、互いに独立して置換基 $R_A$ および $R_B$ を有してもよく、添字mおよびnは、互いに独立して0~4の整数であり、また該構造単位中の他の3個のアリール基C~Eは、互いに独立して置換基 $R_C \sim R_E$ を有してもよく、添字o~qは、互いに独立して0~5の整数である。

40

また、単環または多環芳香族化合物である連結基Lの前記構造単位が結合していない芳香環上の炭素原子は、本発明の化合物の分子構造に対応して、1個または2個以上の置換基 $R_L$ を有してもよく、例えば、置換基 $R_F$ を有してもよく、添字rは、互いに独立して0~4の整数である。

さらに、架橋基X中の炭素原子およびケイ素原子等は、本発明の化合物の分子構造に対応して、1個または2個以上の置換基 $R_X$ を有してもよい。

【0070】

上記ビスイミダゾール骨格を含む構造単位中のアリール基AおよびBならびに架橋基Xの有する置換基 $R_A$ 、 $R_B$ および $R_X$ (記号の添字の差異を含む)のすべては上記で定義

50

した範囲内（ただし、部分構造式（v i i）においては水素原子を含む）において、互いに独立して、同一または異なる置換基から選択されてよく、より好ましくは、メチル基（ただし、部分構造式（v i i）においては水素原子またはメチル基）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。

【0071】

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脂肪族環、芳香環または複素環を形成してもよく、また、該環上に任意の置換基を有してもよい。該置換基は好ましくは一般式（2）の $R_C \sim R_F$ と同一の意味を有する。

さらに、本態様の化合物に含まれるアリール基Aを含むトリアリールイミダゾール部位と、アリール基Bを含むトリアリールイミダゾール部位との構造は、同一であっても、また異なる置換基を結合させることなどにより異なる構造としてもよい。構造が異なり吸収波長等が異なる2つのTAIR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、発色の色調や濃度等のフォトクロミック特性を精密に制御することも可能である。

さらに、本態様の化合物に含まれるヘキサアリールイミダゾリルラジカル（HAIR）構造中の5個のアリール基A～Eおよび連結基L上の置換基の数、種類、該置換基により形成される芳香環等の構造等により、アリール基AおよびB間の距離および角度、2個のイミダゾール環の距離および角度、分子の柔軟性、分子の吸収波長、各HAIR構造間の距離、多量体分子全体の構造等を調整して、本態様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。

【0072】

前記一般式（3）、（3b）および（3c）で表される具体的な化合物としては、好ましくは、pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファン、1,3-ビス（トリフェニルイミダゾール）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン（bisTPI-TMDS）等の2量体～9量体の多量体化合物が挙げられる。

また本発明の化合物は、上記一般式で表される多量体化合物をさらに複数重合させてもよく、例えば、pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体および3量体をさらに2個～3個重合させた4量体～9量体の多量体化合物等が挙げられる。

【0073】

本発明の効果が期待される、上記一般式等で表される具体的な化合物を以下に例示するが、本願発明の化合物はこれらの化合物によって限定されるものではない。

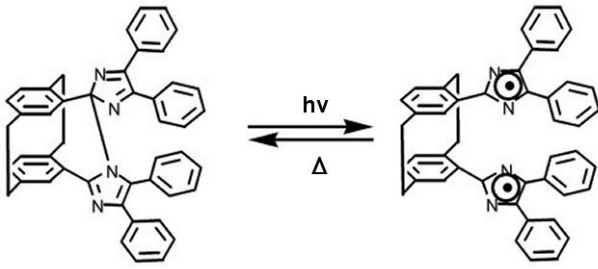
10

20

30

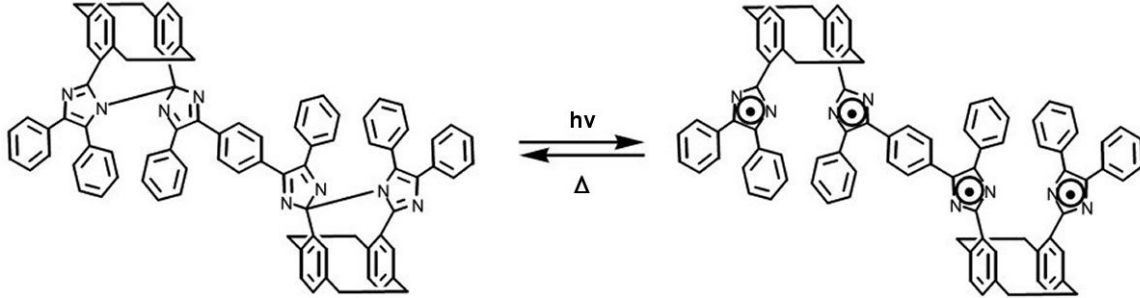


【化 2 6】



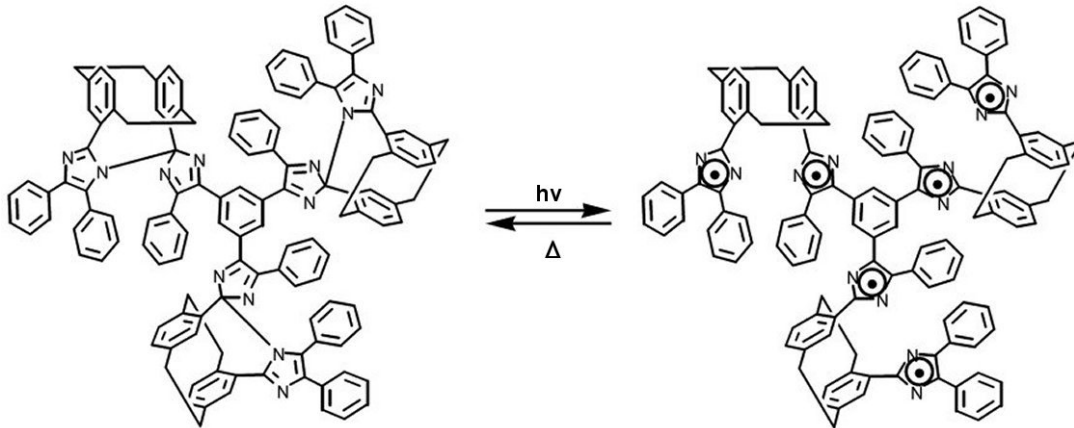
pseudogem-bisDPI [2, 2] パラシクロファン

10



pseudogem-bisDPI [2, 2] パラシクロファンの2量体

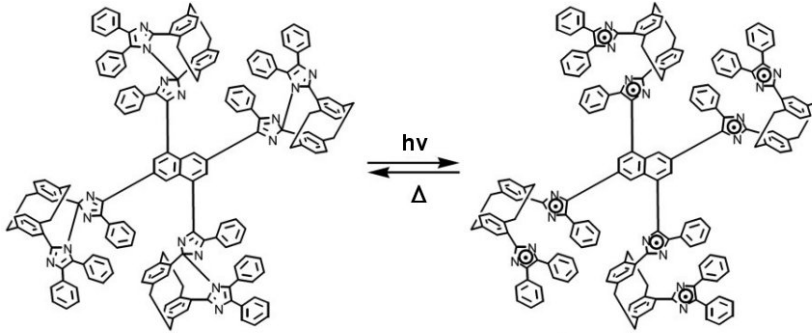
20



pseudogem-bisDPI [2, 2] パラシクロファンの3量体

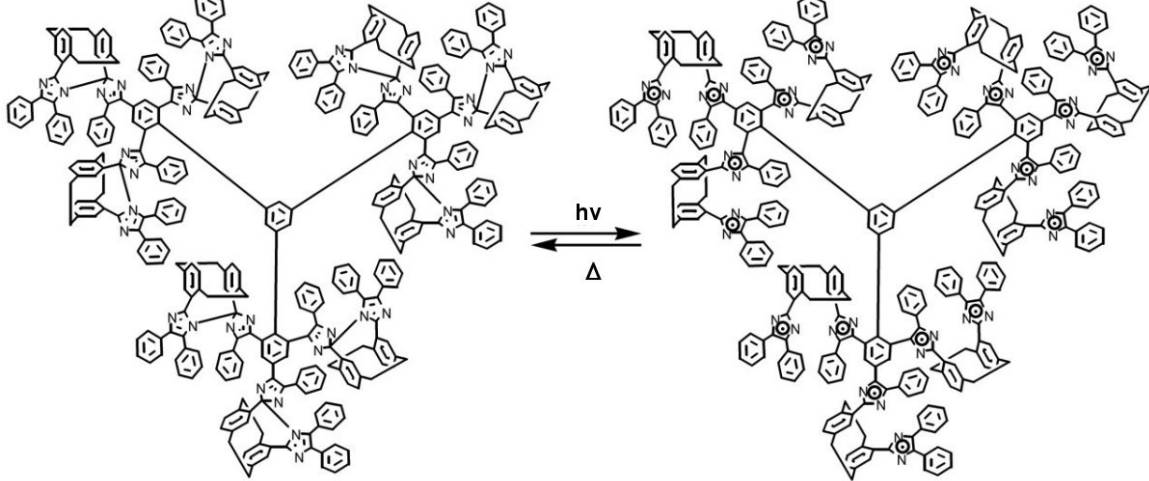
30

## 【化27】



pseudogem-bisDPI [2. 2] パラシクロファンの4量体

10



pseudogem-bisDPI [2. 2] パラシクロファンの9量体

20

## 【0074】

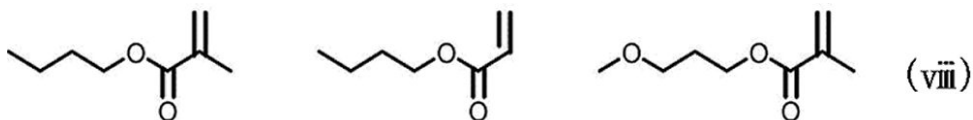
また、本発明の化合物である単量体または多量体は、置換基  $R_C \sim R_F$  から選ばれる2個または1個の重合可能な置換基と、高分子化合物の高分子主鎖および/または側鎖に含まれる重合可能な2個または1個の官能基との、縮合重合等により、本発明の化合物を機能性部位として高分子化合物中へ導入することや、置換基  $R_C \sim R_F$  から選ばれる2個以上の重合可能な置換基を有する本発明の化合物同士を、ラジカル重合等することにより、鎖状または網目状の高分子化合物とすることも可能である。

30

## 【0075】

この場合の重合可能な置換基  $R_C \sim R_F$  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、ノルボルネン基ならびに下記の部分構造式 (viii)

## 【化28】



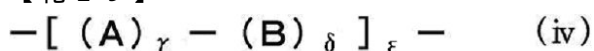
40

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等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等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。

## 【0076】

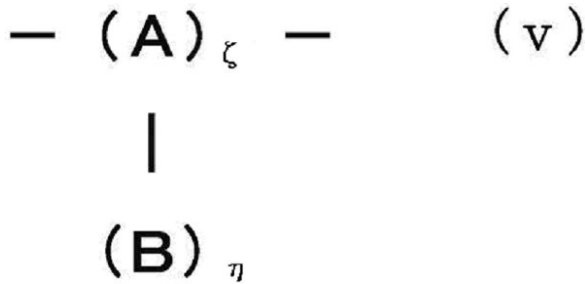
前述のように本発明の高分子化合物は、下記部分構造式 (iv)

## 【化29】



50

および/または、下記部分構造式 (v)、  
【化30】

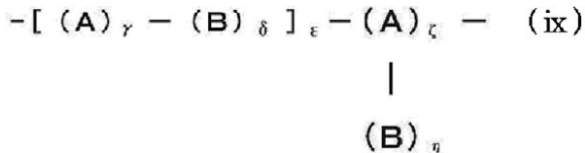


10

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、Aは、炭素、窒素および酸素原子等からなる群より選ばれる1種または2種以上の原子からなる任意の連結基であり、置換基  $R_C \sim R_F$  と重合可能な連結基として当業者に知られる連結基であれば何でもよい。好ましくはスチレン、メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類である。Bは、本発明の架橋型ヘキサアリールイミダゾールの誘導体であり、A-Bは、前記連結基と前記架橋型ヘキサアリールイミダゾール誘導体の置換基  $R_C \sim R_F$  から選ばれる2個または1個の置換基との結合を表し、 $\zeta$  は0以上の整数、 $\eta$  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等が例示される。繰り返し単位は部分構造式 (iv) または (v) 単独で繰り返されてもよく、あるいは例えば部分構造式 (ix) のように組み合わせられて繰り返されてもよい。

20

【化31】



【0077】

架橋型ヘキサアリールイミダゾール誘導体の置換基  $R_C \sim R_F$  から選ばれる2個または1個のヒドロキシル基等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2個または1個のカルボキシル基等の重合可能な連結基との縮合重合等により、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。

30

【0078】

本発明の前記一般式 (2)、好ましくは (2a)、ならびに (3)、好ましくは (3b) および (3c)、で表される化合物を含むフォトクロミック材料とは、本発明の架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、非対称架橋型ヘキサアリールビスイミダゾール化合物および/またはこれらの化合物の2量体、3量体もしくは4量体等の多量体化合物を含み、紫外光もしくは可視光などの電磁波の照射または加熱により可逆的に色が変わる材料であり、好ましくは紫外光および/または可視光の照射により可逆的に色が変わる材料である。ここで「含む」とは、組成物中に本発明の化合物を配合成分として含む場合と、溶媒や樹脂などの分子構造中に本発明の化合物が共有結合や配位結合等により化学的に結合されている場合の両方を意味する。

40

【0079】

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、クロロフォルム、塩化メチレン等が挙げられ、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。

【0080】

本発明の化合物は、プラスチック材料等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等の固体と混合してもよく、また樹脂の主鎖等に機能性部位として化学的に結合させてもよい。混合等す

50

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）、ポリカーボネートがより好ましい。

【0081】

本発明の化合物、該化合物を含む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、太陽光に反応してレンズの色が変わるサングラス、サンバイザー、T-シャツ、アクセサリなどの調光材料、紫外線チェッカー等のほか、ホログラム材料、セキュリティインクなどのインク材料、光情報表示デバイス、光スイッチ素子およびフォトレジスト材料などが挙げられる。

10

【0082】

本発明のある態様の化合物は、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。

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  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ）を、後述するナノ秒レーザーフラッシュフォトリシ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  $1 \sim 200 \text{ ms}$  であり、より好ましくは  $1 \sim 100 \text{ ms}$  であり、さらに好ましくは  $1 \sim 40 \text{ ms}$  の範囲である。

【0083】

また、本発明の化合物は、従来のフォトクロミック化合物と比較して、高い発色濃度を示すものである。特にビスイミダゾール骨格を含む構造単位を複数重合させた、2量体、3量体、4量体等の多量体化合物は、モル濃度当たりの発色濃度が格段に高いものである。

20

本発明の化合物の発色濃度は、例えば、溶媒としてベンゼンを用いた溶液（濃度  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ）を、後述するナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定方法により測定して、可視光領域の光学濃度（O.D.）が、0.01以上の値を示し、好ましくは  $0.01 \sim 1.0$  であり、より好ましくは  $0.1 \sim 1.0$  であり、さらに好ましくは  $0.5 \sim 1.0$  の範囲である。

【0084】

本発明の化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を適宜用いて合成してよい。

30

例えば、前記の *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの合成経路としては、以下のような、ジアルデヒド体の [2.2] パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド等を経由して、これと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合成経路等が考えられる（Psiorz, M. et al. Chem.Ber., 1987, 120, 1825.; Hopf, H. et al. Eur. J. Org. Chem., 2002, 2298. Hopf, H. et al. Eur. J., 2005, 11, 6944.等参照）。

【0085】



前記一般式(1)において、架橋基X、置換基 $R_A \sim R_D$ および添字 $m \sim p$ は、それぞれ前述の一般式(2)等において定義した架橋基X、置換基 $R_A \sim R_D$ および添字 $m \sim r$ と同一の意味を有する。

【0087】

本発明の化合物は、上記の公知方法の他に、前記一般式(1)で表されるモノアルデヒド体のイミダゾール骨格を含む前駆体化合物をキー化合物として使用し、該化合物と、前記一般式(4)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ことによって製造することができる。前記一般式(4)において、1,2-ジケトンを含む任意のベンジル誘導体の置換基 $R_E$ および $R_F$ ならびに添字 $q$ および $r$ は、それぞれ前述の一般式(2)等において定義した置換基 $R_A \sim R_F$ および添字 $m \sim r$ と同一の意味を有する。

10

【0088】

この方法により、ジアルデヒド体の[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド等を経由して、これと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従来の合成方法等と比較して、フォトクロミック化合物の分子構造の設計とその合成の自由度を大幅に向上させることができ、架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物、非対称構造の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物、およびビスイミダゾール骨格を含む構造単位を複数重合させたこれらの化合物の多量体化合物等の多様な構造のフォトクロミック化合物を合成することが可能となる。

【0089】

20

さらに、本発明の多量体化合物の製造方法は、前記一般式(1)で表されるモノアルデヒド体のイミダゾール骨格を含む前駆体化合物をキー化合物として、該化合物と、前記一般式(5)で表される1,2-ジケトンを含む構造単位を複数重合した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(5)において、1,2-ジケトンを含む構造単位の結合数、連結基M、置換基 $R_E$ および添字 $q$ は、それぞれ前述の一般式(3)等において定義した結合数、連結基L、置換基 $R_E$ および添字 $q$ と同一の意味を有する。

【0090】

これにより、ジアルデヒド体の[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド等を経由して、これと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従来の合成方法等と比較して、フォトクロミック化合物の分子構造の設計とその合成の自由度を大幅に向上させることができ、ビスイミダゾール骨格を含む構造単位を複数重合させた該化合物の多量体化合物等の多様な構造のフォトクロミック化合物を合成することが可能となる。

30

【実施例】

【0091】

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。

【0092】

40

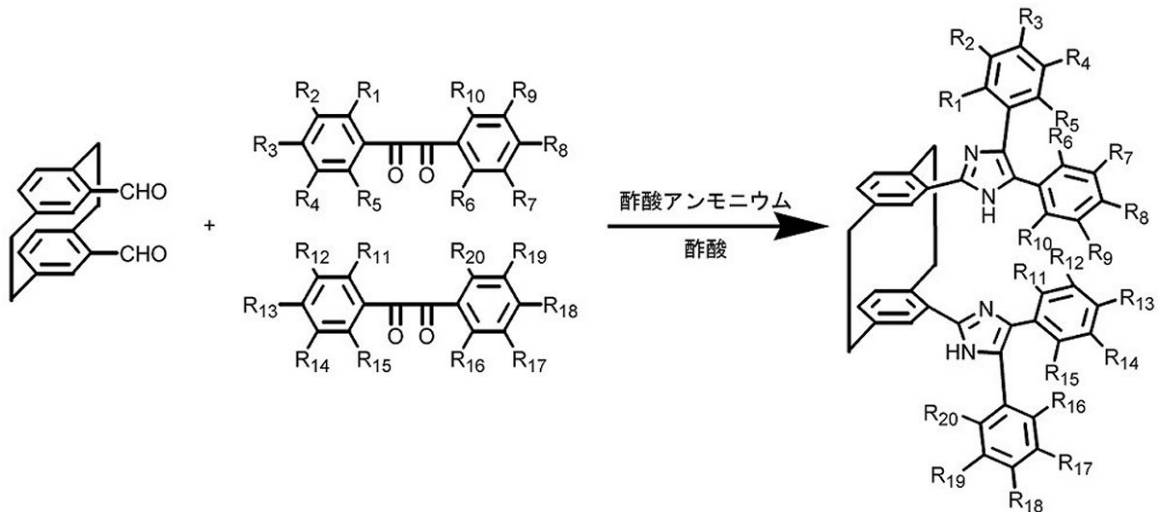
[実施例1]

pseudogem-bisDPI [2.2]パラシクロファンの合成

本発明のフォトクロミック化合物、pseudogem-bisDPI [2.2]パラシクロファンの前駆体である、[2.2]パラシクロファン-4,13-(4,5-ジフェニル-1H-イミダゾール-イル)(以下、「pseudogem-bisDPIH [2.2]パラシクロファン」ともいう)は、[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒドと任意のベンジル誘導体とを、酢酸中、酢酸アンモニウム存在下において加熱攪拌することで製造することができる。反応式を以下に示す。

【0093】

## 【化 3 3】



## 【0094】

25 ml ナスフラスコに [ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 , 1 3 - ジカルバルデヒド 56 . 1 mg ( 0 . 2 1 2 mmol ) 、ベンジル 90 mg ( 0 . 4 2 8 mmol ) 、酢酸アンモニウム 412 mg ( 5 . 3 5 mmol ) 、酢酸 2 ml を加え、90 で加熱攪拌を二日間行った。加熱攪拌終了後、系内を 0 まで冷却し、アンモニア水を pH 6 程度になるまで加えた。アンモニア水を加えると白煙と共に白色沈殿を生じた。得られた白色沈殿をろ過して、イオン交換水で洗浄を行った。乾燥後、エタノールを用いて再結晶することで、白色針状結晶として pseudogem - bisDPI [ 2 . 2 ] パラシクロファン 82 . 9 mg ( 0 . 1 2 9 mmol ) を収率 60 . 8 % で得た。NMR の測定結果を以下に示す。

20

## 【0095】

$^1\text{H NMR}$  ( 500 MHz , DMSO -  $d_6$  ) :  $\delta$  = 11 . 65 ( s , 2 H ) , 7 . 30 - 7 . 00 ( m , 2 2 H ) , 6 . 71 ( d , 2 H ) , 6 . 64 - 6 . 59 ( dd , 2 H ) , 4 . 59 - 4 . 50 ( m , 2 H ) , 3 . 16 - 3 . 01 ( m , 6 H )

30

## 【0096】

次に、窒素置換を行った 100 ml ナスフラスコに、pseudogem - bisDPI [ 2 . 2 ] パラシクロファン 44 . 0 mg ( 0 . 0 6 8 2 mmol ) を加え、ベンゼン 40 ml に溶解させた。これに、水酸化カリウム 1 . 26 g ( 22 . 5 mmol ) 、フェリシアン化カリウム 2 . 80 g ( 11 . 1 mmol ) およびイオン交換水 30 ml の水溶液を 10 分間かけて滴下し、2 時間室温で攪拌した。攪拌終了後、ベンゼンを用いて抽出して、イオン交換水を用いて洗浄を行い、硫酸ナトリウムで溶液の乾燥を行った。エタノールから再結晶を行うことで、白色針状結晶として pseudogem - bisDPI [ 2 . 2 ] パラシクロファン 40 . 0 mg を得た。NMR の測定結果を以下に示す。

40

## 【0097】

$^1\text{H NMR}$  ( 500 MHz ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  ) :  $\delta$  = 7 . 57 - 7 . 49 ( m , 2 H ) , 7 . 45 - 7 . 36 ( m , 3 H ) , 7 . 32 - 7 . 17 ( m , 9 H ) , 7 . 14 - 7 . 02 ( m , 7 H ) , 6 . 80 ( s , 1 H ) , 6 . 71 ( d , 2 H ) , 6 . 56 - 6 . 48 ( m , 2 H ) , 4 . 49 - 4 . 37 ( m , 1 H ) , 3 . 35 - 2 . 91 ( m , 7 H )

50

## 【0098】

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、合成した pseudogem - bisDPI [ 2 . 2 ] パラシクロファン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。

## 【0099】

pseudogem - bisDPI [ 2 . 2 ] パラシクロファンのナノ秒レーザーフラッ

### シュフトリシス測定

合成した *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン、および比較例 1 として準備した 2 つの *TAIR* をナフタレンの 1 位と 8 位に導入した 1,8-*NDPI-TPI*-ナフタレンのレーザーフラッシュフトリシス測定を、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、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンベンゼン溶液 (濃度  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) のナノ秒レーザーフラッシュフトリシス測定を、アルゴン雰囲気下、25℃で行った。

#### 【0100】

図 2 に、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン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 20 ms 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。図 2 の結果より、実施例 1 の *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンでは、紫外光照射により、400 nm 付近に強い吸収帯、500 nm から 800 nm の広域にかけてなだらかな弱い吸収帯が可逆的に生成することを確認した。

#### 【0101】

また図 3 には、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン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) を照射すると同時に現れる、400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 3 の結果より、実施例 1 の *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンでは、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 33 ms で速やかに減衰することが確認された。

#### 【0102】

さらに極性溶媒中におけるフォトクロミック挙動を検討するために *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンジクロロメタン溶液 (濃度  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) のレーザーフラッシュフトリシス測定を同様に行った。

図 4 に、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンのジクロロメタン溶液に波長 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 6 ms 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。図 4 の結果より、上記ベンゼン溶液中と同様に極性溶媒であるジクロロメタン溶液中においても紫外光照射により、400 nm 付近に強い吸収帯、500 nm から 800 nm の広域にかけてなだらかな弱い吸収帯が可逆的に生成することを確認した。

#### 【0103】

また図 5 には、*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンのジクロロメタン溶液に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 8 mJ) を照射すると同時に現れる、400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 5 の結果より、極性溶媒であるジクロロメタン溶液中では、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 15 ms で速やかに減衰することが確認された。

#### 【0104】

一方、比較例 1 の 1,8-*NDPI-TPI*-ナフタレンのベンゼン溶液 (濃度  $9.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) では、25℃における半減期は約 179 ms であり、実施例 1 の本発明の化合物が、比較例 1 の化合物と比較して約 5 倍の格段に速い消色速度を有していることが分かる。すなわち、本発明の *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンが、生成する 2 つの *TAIR* が架橋基によって束縛されていることにより媒体中に拡散することがなく、また 2 つの *TAIR* と架橋基が必要以上に安定な共鳴構造をとることがないため、高速な発消色特性をもつフォトクロミック化合物であることを示している。

10

20

30

40

50



## 【 0 1 0 5 】

## [ 実施例 2 ]

p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ]パラシクロファンを含有するPMMAのナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定

ポリメチルメタクリレート (PMMA) (Aldrich、分子量 350,000) 19.8 mg を、クロロフォルム溶媒 0.4 ml に溶解して、これに合成した p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファン 4.0 mg を溶解して溶液を調製した (濃度 20 wt %)。この溶液を用いてキャスト法により、p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンを含有する厚み 200 μm の PMMA 薄膜を作製した。この PMMA 薄膜のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスの測定を、波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 4 mJ) を用いて、25 で行った。ナノ秒紫外レーザーを照射した直後の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を図 6 に示す。

10

## 【 0 1 0 6 】

図 6 の結果より、本発明の p s e u d o g e m - b i s D P I [ 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、400 nm 付近に強い吸収帯、500 nm から 800 nm の広域にかけてなだらかな弱い吸収帯が可逆的に生成することを確認した。また、このナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定より、本発明の p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンは、固相の PMMA 樹脂中においても、生成した吸収帯が、25 において半減期約 13 ms で速やかに減衰することを確認した。

20

## 【 0 1 0 7 】

次に、この PMMA 薄膜の同一部分に波長 355 nm のナノ秒紫外レーザー (パルス幅: 5 ns、出力: 4 mJ) を 1 秒間隔で 10,000 回照射する耐久性試験を 25 で行った。図 7 に、ナノ秒紫外レーザーを照射する前と、ナノ秒紫外レーザーを 1,000 回照射するごとに測定した 400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。また図 8 には、ナノ秒紫外レーザーを照射する前 (レーザー照射 0 回目) と、ナノ秒紫外レーザーを 10,000 回照射後の時間減衰の測定結果の比較を示す。

## 【 0 1 0 8 】

図 7 および図 8 の結果より、ナノ秒紫外レーザーを 10,000 回照射しても、吸収帯の時間減衰の様子は変わらず、測定試料が劣化していないことが分かる。すなわち、本発明の p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンが、生成する 2 つの T A I R が架橋基によって束縛されていることにより媒体中に拡散することがないため、極めて高い繰り返し耐久性をもつフォトクロミック化合物であることを示している。

30

## 【 0 1 0 9 】

## [ 実施例 3 ]

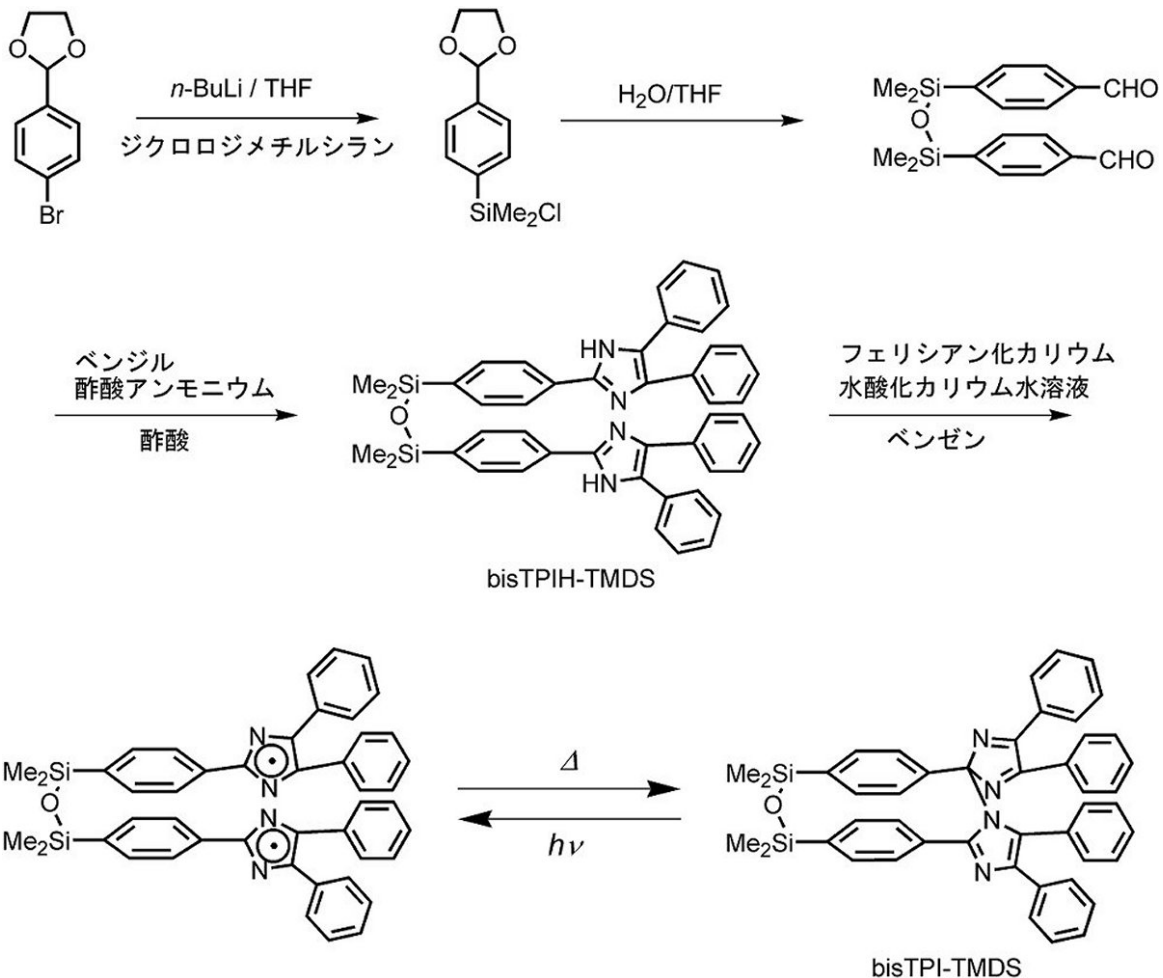
1,3 - ビス (トリフェニルイミダゾール) - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサンの合成

本発明のフォトクロミック化合物、1,3 - ビス (トリフェニルイミダゾール) - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン (以下、「b i s T P I - T M D S」ともいう) の前駆体である、1,3 - ビス T P I H - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン (以下、「b i s T P I H - T M D S」ともいう) を、2 - (4 - プロモフェニル) - 1,3 - ジオキソランを原料として、以下の合成経路により合成を行った。

40

## 【 0 1 1 0 】

## 【化34】



10

20

## 【0111】

内容積 100 ml のナスフラスコ中で 2-(4-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン 2.00 g (8.72 mmol) を THF 30 ml に溶解させ、-78 °C で 30 分間

30

攪拌した。1.66 M の *n*-BuLi ヘキサン溶液 6.50 ml (10.4 mmol) を同温度で徐々に滴下し、2 時間攪拌した(反応溶液 A)。次に、内容積 100 ml のナスフラスコ中でジクロロジメチルシラン 4.56 g (0.035 mmol) を THF 10 ml で希釈し、そこに上記反応溶液 A をトランスファーチューブを用いて滴下し、室温で 12 時間攪拌した。この反応溶液を減圧留去し、未反応のジクロロジメチルシランおよび THF を除いた後、ジエチルエーテル 40 ml を用いて可溶性成分を分取した。この溶液中にイオン交換水 2 ml を加え 2 時間攪拌し、更にイオン交換水を 4 ml 加え 30 分攪拌した。攪拌後、ジエチルエーテル層を減圧留去することで無色透明のオイルを得た。

## 【0112】

さらに、内容積 50 ml のナスフラスコ中で上記の無色透明のオイル、ベンジル 2.02 g (9.60 mmol)、酢酸アンモニウム 3.67 g (0.0476 mmol) を酢酸 4 ml に溶解させ、90 °C で 4 時間攪拌した。攪拌後、希アンモニア水溶液で酢酸を中和し、析出した粉末を濾過し、イオン交換水で洗浄することで黄色粉末を得た。この黄色粉末をカラムクロマトグラフィと再結晶法により精製し、bisTPIH-TMDS の白色粉末を収量 120 mg、収率 3.8% で得た。NMR の測定結果を以下に示す。

40

## 【0113】

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.357 (s, 12H), 7.301 - 7.652 (m, 20H), 8.079 (d, 4H), 8.093 (d, 4H), 12.717 (s, 2H). Mass (m/e): 723 ( $M^+$ )

50

## 【0114】

次に、窒素置換を行った100mlナスフラスコに、bisTPIH-TMDS 70 mg (0.096 mmol)を加え、ベンゼン40mlに溶解させた。これに、水酸化カリウム1.00 g (0.0178 mmol)、フェリシアン化カリウム1.00 g (3.03 mmol)およびイオン交換水30mlの水溶液を10分間かけて滴下し、2時間室温で攪拌した。攪拌終了後、ベンゼンを用いて抽出して、イオン交換水を用いて洗浄、減圧留去することでbisTPI-TMDSの薄黄色の粉末を55 mg、収率76%で得た。

## 【0115】

1,3-ビス(トリフェニルイミダゾール)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンのフォトクロミック特性測定

合成したbisTPI-TMDSのベンゼン溶液(濃度 $3.5 \times 10^{-4}$  mol/l)について、アルゴン雰囲気下、25℃における、波長360 nm~830 nmのフォトクロミック特性を測定した。波長360 nmの紫外光を照射することで、溶液の色は瞬時に無色から赤紫色に発色するフォトクロミズムを示し、500 nmから800 nmにかけて新たな吸収帯が確認された。可視吸収スペクトルの測定結果を図9に示す。

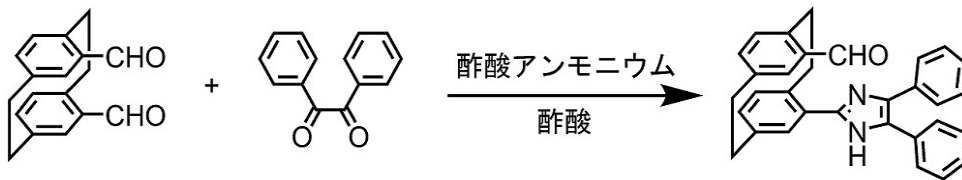
## 【0116】

[実施例4]

[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドの合成

本発明の製造方法においてキー化合物となる前駆体化合物の[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを、以下の合成経路に従い合成した。

## 【化35】



## 【0117】

30 mLフラスコに[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド(0.50 g, 1.9 mmol)、ベンジル(0.40 g, 1.9 mmol)、酢酸アンモニウム(2.2 g, 28 mmol)および酢酸5 mLを加え、5時間加熱還流した。室温に放冷後、アンモニア水で中和し、減圧濾過した。濾物を水で洗浄して、乾燥後、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)により原点成分を取り除いた。この混合物をジクロロメタンに溶解させ、1 M塩酸と攪拌することで無色の沈殿(目的の化合物の塩酸塩)を生成させた。これをセライト濾過により濾取し、よくジクロロメタンで洗浄した後に再度ジクロロメタンに懸濁させ、アンモニア水を加えることで脱プロトン処理した。これをジクロロメタンで抽出することにより、目的とするキー化合物である[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを単離した(0.56 g, 67%)。NMRの測定結果を以下に示す。

## 【0118】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) : 12.14 (s, 1H), 9.55 (s, 1H), 7.58 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.51 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.47 (dd,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.40 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.16 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.84 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.71 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.66 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 4.49 - 4.45 (m, 1H), 3.95 - 3.92 (m, 1H), 3.15 - 2.97 (m, 6H).

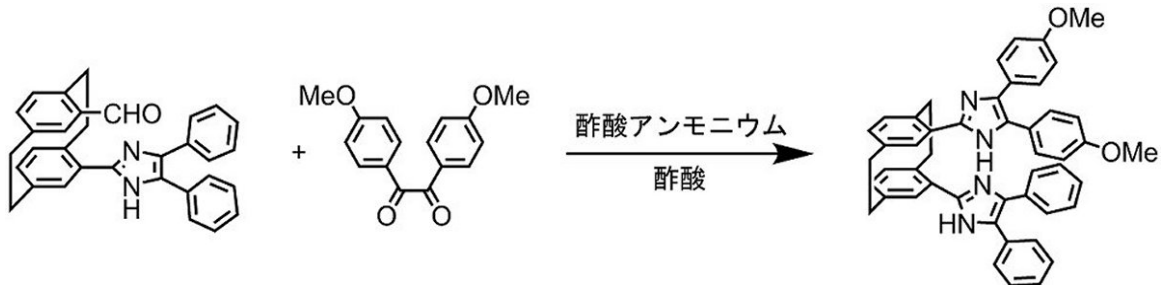
【0119】

[実施例5]

[2.2]パラシクロファン-4-ビス(パラ-メトキシフェニル)イミダゾール-13-ジフェニルイミダゾール(pseudogem-BMPIH-DPIH[2.2]パラシクロファン)の合成

上記実施例4の合成で得た[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、pseudogem-BMPIH-DPIH[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。

【化36】



【0120】

30 mL フラスコに[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド(0.15 g, 0.33 mmol)、p-アニシル(0.108 g, 0.40 mmol)、酢酸アンモニウム(0.38 g, 5.0 mmol)、酢酸5 mLを加え、18時間後に酢酸アンモニウム0.4 g、24時間後にp-アニシルを0.1 g加え、36時間撹拌した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF=2/1)、GPC(溶媒:THF)により精製し、pseudogem-BMPIH-DPIH[2.2]パラシクロファンを得た(0.011 g, 45%)。NMRの測定結果を以下に示す。

【0121】

<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.62 (s, 1H), 11.47 (s, 1H), 7.29-6.98 (m, 16H), 6.70-6.68 (m, 4H), 6.61-6.58 (m, 4H), 4.59-4.49 (m, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.12-3.02 (m, 6H)。

【0122】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の精密制御を目的とした本発明の化合物 pseudogem-BMPI-DPI[2.2]パラシクロファンを合成した。

【化37】



【0123】

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem-BMPIH-DPIH[2.2]パラシクロファン(0.050 g, 0.071 mmol)を脱気したべ

50

ンゼン 20 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム ( 1 . 2 g , 3 . 5 m m o l )、水酸化カリウム ( 0 . 4 8 g , 8 . 5 m m o l ) 水溶液 ( 7 . 4 m L ) を加え、30 分激しく攪拌した。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 *pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンを得た ( 0 . 0 5 0 g , *quant.* )。なお、酸化体は異性体の複雑な混合物であるため  $^1\text{H-NMR}$  による明確な帰属はできなかった。

【 0 1 2 4 】

*pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た *pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例 1 と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。*pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ ( 濃度 :  $1.57 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  )、アルゴン雰囲気下、25 で測定を行った。

【 0 1 2 5 】

図 10 に、実施例 1 と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図 10 の結果より、*pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、全体的に長波長シフトし、スペクトル形状の変化が確認された。また、肉眼での観察では、やや黒味がかかった青色に発色することを確認した。すなわち、構造が異なりエネルギー準位や吸収波長等が異なる 2 つのトリアリールイミダゾリルラジカル ( *TAIR* ) を組み合わせることにより、発色の色調や濃度等のフォトクロミック特性を精密に制御できる可能性が示されている。

また図 11 には、実施例 1 と同じ条件の 400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 11 の結果より、*pseudogem-BMPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンの 400 nm における吸光度の時間変化は、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンと同程度の半減期 (  $\sim 50 \text{ ms}$  ) で減衰することを確認した。

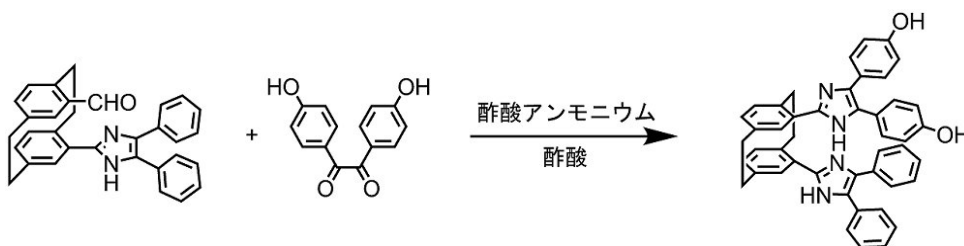
【 0 1 2 6 】

[ 実施例 6 ]

[ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 - ビス ( パラ - ヒドロキシフェニル ) イミダゾール - 1 3 - ジフェニルイミダゾール ( *pseudogem-BHPIH-DPIH* [ 2 . 2 ] パラシクロファン ) の合成

本発明のフォトクロミック化合物 *pseudogem-BHPI-DPI* [ 2 . 2 ] パラシクロファンの前駆体である、*pseudogem-BHPIH-DPIH* [ 2 . 2 ] パラシクロファンを、前記実施例 4 の合成で得た [ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 - ジフェニルイミダゾール - 1 3 - カルバルデヒドと、目的とする構造のベンジル誘導体であるジヒドロキシベンジルとを、酢酸中、酢酸アンモニウム存在下において加熱攪拌することで合成した。合成経路を以下に示す。

【 化 3 8 】



【 0 1 2 7 】

50 mL フラスコに [ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 - ジフェニルイミダゾール - 1 3

10

20

30

40

50

-カルバルデヒド(0.22g, 0.64mmol)、ジヒドロキシベンジル(0.16g, 0.67mmol)、酢酸アンモニウム(0.74g, 9.6mmol)、酢酸5mLを加え、10時間加熱還流した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、減圧濾過した。濾物を水で洗浄後、真空中で乾燥させた。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/THF=2/1)によってpseudogem-BHPiH-DPIH[2.2]パラシクロファンを得た(0.30g, quant.)。NMRの測定結果を以下に示す。

## 【0128】

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.60(s, 1H), 11.32(s, 1H), 9.36(s, 1H), 9.10(s, 1H), 7.27-7.05(m, 13H), 6.89-6.86(m, 3H), 6.70-6.44(m, 8H), 4.33-4.32(m, 2H), 3.10-3.01(m, 6H).

10

## 【0129】

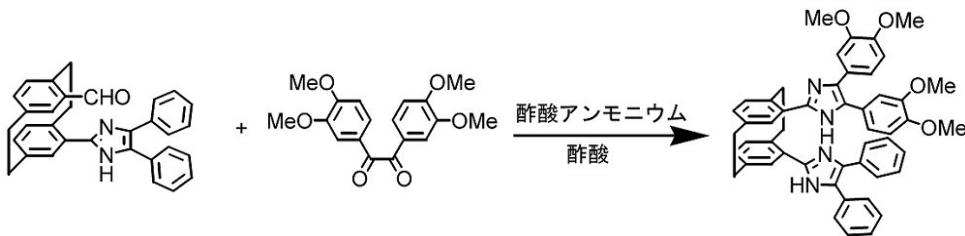
[実施例7]

パラシクロファン-4-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)イミダゾール-13-ジフェニルイミダゾール(pseudogem-DMIH-DPIH[2.2]パラシクロファン)の合成

上記実施例4の合成で得た[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、pseudogem-DMIH-DPIH[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。

20

## 【化39】



## 【0130】

30mLフラスコに[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド(0.18g, 0.39mmol)、3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(0.16g, 0.47mmol)、酢酸アンモニウム(1.1g, 14mmol)、酢酸7.5mLを加え、30時間還流した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF=2/1)により精製し、pseudogem-DMIH-DPIH[2.2]パラシクロファンを得た(0.16g, 56%)。NMRの測定結果を以下に示す。

30

## 【0131】

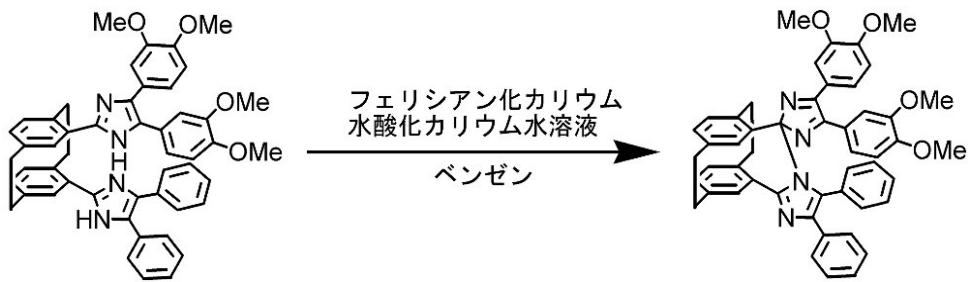
<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) = 11.61(s, 1H), 11.51(s, 1H), 7.20(d, J=5.1Hz, 2H), 7.13-7.11(m, 3H), 7.06-7.04(m, 3H), 7.01-6.97(m, 5H), 6.85(d, J=2.0Hz, 1H), 6.79-6.77(m, 3H), 6.71-6.69(m, 2H), 6.64-6.61(m, 3H), 3.74(s, 3H), 3.67(s, 3H), 3.07-3.03(m, 6H)

40

## 【0132】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物pseudogem-DMI-DPI[2.2]パラシクロファンを合成した。

## 【化40】



反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem-DMIH-DPIH [2.2]パラシクロファン(0.10 g, 0.13 mmol)を脱気したベンゼン20 mLに溶解させ、フェリシアン化カリウム(2.3 g, 6.9 mmol)、水酸化カリウム(0.78 g, 14 mmol)水溶液(12 mL)を加え、60分激しく攪拌した。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 pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンを得た(0.094 g, 94%)。NMRの測定結果を以下に示す。

## 【0133】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 7.42 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.21 - 7.19 (m, 2H), 7.18 - 7.15 (m, 2H), 7.13 - 7.11 (m, 2H), 7.09 - 7.04 (m, 3H), 6.98 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.88 - 6.84 (m, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.68 - 6.66 (m, 5H), 6.55 - 6.46 (m, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.19 - 3.01 (m, 6H)

## 【0134】

実施例1と同様に合成した pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファン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13に示す。

## 【0135】

pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た pseudogem-DMI-DPI [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。pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンをベンゼンに溶解させ(濃度:  $2.1 \times 10^{-5}$  M)、25℃で測定を行った。

図14に、紫外-可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図14の結果より、pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンは400 nm以上の可視光領域にも吸収帯を有している。400 nmにおけるモル吸光係数は200であった。前述した無置換体である pseudogem-bisDPI [2.2]パラシクロファンの400 nmにおけるモル吸光係数と比較するとメトキシ基の導入により可視光領域の吸収の増大が確認された。

## 【0136】

pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。pseudogem-DMI-DPI [2.2]パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ(濃度:  $2.1 \times 10^{-4}$  M)、アルゴン雰囲気下、25℃で測定を行った。

## 【0137】

10

20

30

40

50

図15に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図15の結果より、*pseudogem-DMI-DPI*[2.2]パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である*pseudogem-bisDPI*[2.2]パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、やや長波長シフトし、スペクトル形状の変化が確認された。その結果、光着色体は肉眼では青緑色に見える。

また図16には、実施例1と同じ条件の400nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図16の結果より、*pseudogem-DMI-DPI*[2.2]パラシクロファンの400nmにおける吸光度の時間変化は、前述した無置換体である*pseudogem-bisDPI*[2.2]パラシクロファンの半減期(33ms)と比較すると、同程度の半減期(56ms)で減衰することを確認した。

10

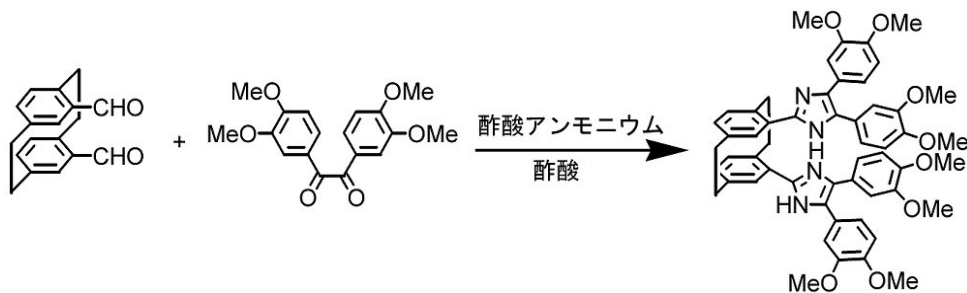
【0138】

[実施例8]

パラシクロファン-4,13-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)イミダゾール(*pseudogem-bisDMIH*[2.2]パラシクロファン)の合成

[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、*pseudogem-bisDMIH*[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。

【化41】



20

【0139】

25mLナスフラスコに[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド(100mg、0.38mmol)、3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(250mg、0.76mmol)、酢酸アンモニウム(1.8g、24mmol)、酢酸15mLを加え、22時間還流した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF=2/1)により精製し、*pseudogem-bisDMIH*[2.2]パラシクロファンを得た(0.12g、35%)。NMRの測定結果を以下に示す。

30

【0140】

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- $d_6$ ) = 11.49(s, 2H), 7.14(s, 2H), 6.95(d,  $J=7.9\text{Hz}$ , 2H), 6.84(d,  $J=1.8\text{Hz}$ , 2H), 6.75-6.57(m, 12H), 3.72(s, 6H), 3.66(s, 6H), 3.42(s, 6H), 3.36(s, 6H), 3.05-3.04(m, 6H)

40

【0141】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物*pseudogem-bisDMI*[2.2]パラシクロファンを合成した。



## 【化 4 2】



## 【0142】

10

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem-bisDMIH [2.2] パラシクロファン (0.040 g, 0.045 mmol) を脱気したベンゼン 10 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム (0.75 g, 2.3 mmol)、水酸化カリウム (0.39 g, 7.0 mmol) 水溶液 (8 mL) を加え、20分激しく撹拌した。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 pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンを得た (0.040 g, quant.)。NMRの測定結果を以下に示す。

## 【0143】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 7.20 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.02 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.92 (m, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.79 - 6.67 (m, 8H), 6.52 - 6.46 (m, 3H), 3.72 - 3.36 (m, 24H), 3.12 - 3.00 (m, 6H)

20

## 【0144】

pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た pseudogem-bisDMI [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。pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンをベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.1 \times 10^{-5}$  M)、25 で測定を行った。

30

図17に、紫外-可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図17の結果より、pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンは400 nm以上の可視光領域にも吸収帯を有している。400 nmにおけるモル吸光係数は600であった。前述した片置換体 (pseudogem-DMI-DPI [2.2] パラシクロファン)、無置換体 (pseudogem-bisDPI [2.2] パラシクロファン) の400 nmにおけるモル吸光係数と比較すると可視光領域の吸収の増大が確認された。

## 【0145】

pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

40

上記の合成で得た pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.1 \times 10^{-4}$  M)、アルゴン雰囲気下、25 で測定を行った。

## 【0146】

図18に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図18の結果より、pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である pseudogem-bisDPI [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、長波長シフト

50

し、スペクトル形状の変化が確認された。その結果、光着色体は肉眼では緑色に見える。また、前述したように *pseudogem-bisDMI* [2.2] パラシクロファンは 400 nm 以上の可視光領域にも吸収を有するため、太陽光、室内光によっても着色することを確認できた。

【0147】

また図19には、実施例1と同じ条件の400 nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図19の結果より、*pseudogem-bisDMI* [2.2] パラシクロファンの400 nmにおける吸光度の時間変化は、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの半減期よりも長い半減期 (~200 ms) で減衰することを確認した。

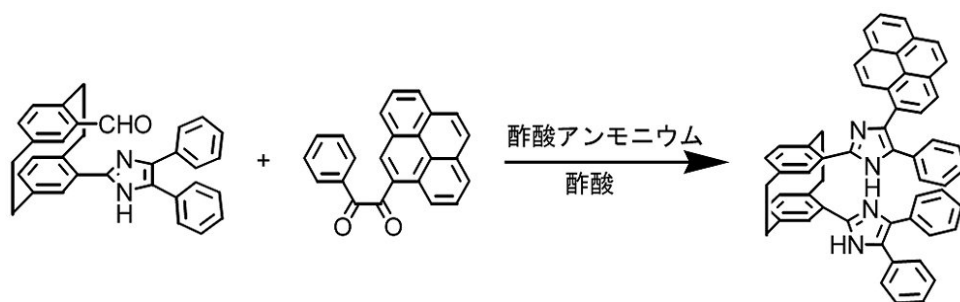
【0148】

[実施例9]

パラシクロファン-4-(3-フェニル-4-ピレニル)イミダゾール-13-ジフェニルイミダゾール(pseudogem-PYIH-DPIH [2.2] パラシクロファン)の合成

上記実施例4の合成で得た [2.2] パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、*pseudogem-PYIH-DPIH* [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。

【化43】



【0149】

30 mL フラスコに [2.2] パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド (0.19 g, 0.42 mmol)、ピレン置換ベンジル誘導体 (0.14 g, 0.42 mmol)、酢酸アンモニウム (0.47 g, 6.1 mmol)、酢酸 5 mL を加え、110 度で 30 時間反応させた。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF = 2/1) により精製後、分取ゲルろ過クロマトグラフィー (溶媒: THF) により精製し、*pseudogem-PYIH-DPIH* [2.2] パラシクロファンを得た (0.27 g, 83%)。NMR の測定結果を以下に示す。

【0150】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 12.03 - 11.69 (m, 2H), 8.20 - 6.64 (m, 30H), 4.34 - 4.14 (m, 2H), 3.16 - 3.05 (m, 6H)

【0151】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物 *pseudogem-PYI-DPI* [2.2] パラシクロファンを合成した。

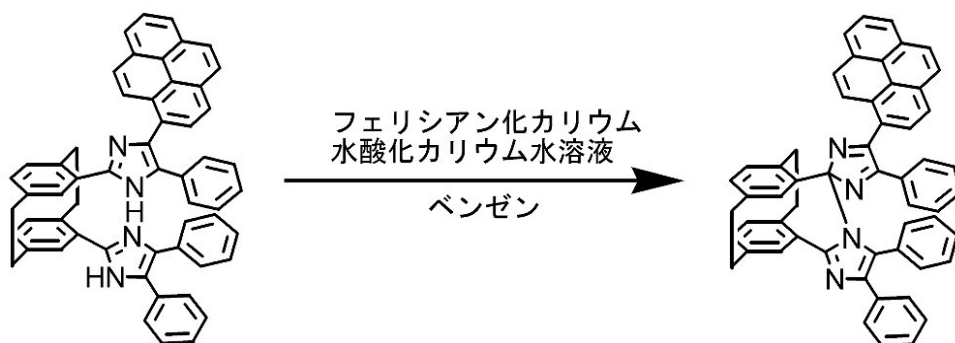
10

20

30

40

## 【化44】



10

## 【0152】

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。50 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem-PYIH-DPIH [2.2] パラシクロファン (0.044 g, 0.057 mmol) を脱気したベンゼン 2 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム (0.93 g, 2.8 mmol)、水酸化カリウム (0.32 g, 5.7 mmol) 水溶液 (15 mL) を加え、2時間激しく撹拌した。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 pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンを得た (0.038 g, 87%)。なお、酸化体は異性体の複雑な混合物であるため<sup>1</sup>H-NMRによる明確な帰属はできなかった。

20

## 【0153】

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) = 8.34 - 5.80 (m, 30H), 4.56 - 4.52 (m, 2H), 3.30 - 2.90 (m, 6H)

## 【0154】

pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た pseudogem-PYI-DPI [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。pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンをベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.0 \times 10^{-5}$  M)、25 °C で測定を行った。

30

## 【0155】

図20に、紫外-可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図20の結果より、pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンは400 nm以上の可視光領域にも強い吸収帯を有している。400 nmにおけるモル吸光係数は3200であった。前述したテトラメトキシ置換体 (pseudogem-DMI-DPI [2.2] パラシクロファン、pseudogem-bisDMI [2.2] パラシクロファン)、無置換体 (pseudogem-bisDPI [2.2] パラシクロファン) の400 nmにおけるモル吸光係数と比較すると可視光領域の吸収が大幅に増大した。

## 【0156】

pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

40

上記の合成で得た pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.0 \times 10^{-5}$  M)、アルゴン雰囲気下、25 °C で測定を行った。

## 【0157】

図21に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図21の結果より、pseudogem-PYI-DPI [2.2] パラシクロファンの紫外照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である pseudogem

50

- b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、やや長波長シフトし、スペクトル形状の変化が確認された。

また図 2 2 には、実施例 1 と同じ条件の 4 0 0 n m の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 2 2 の結果より、p s e u d o g e m - P Y I - D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンの 4 0 0 n m における吸光度の時間変化は、前述した無置換体である p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンよりも短い半減期 ( ~ 1 5 m s ) で減衰することを確認した。

【 0 1 5 8 】

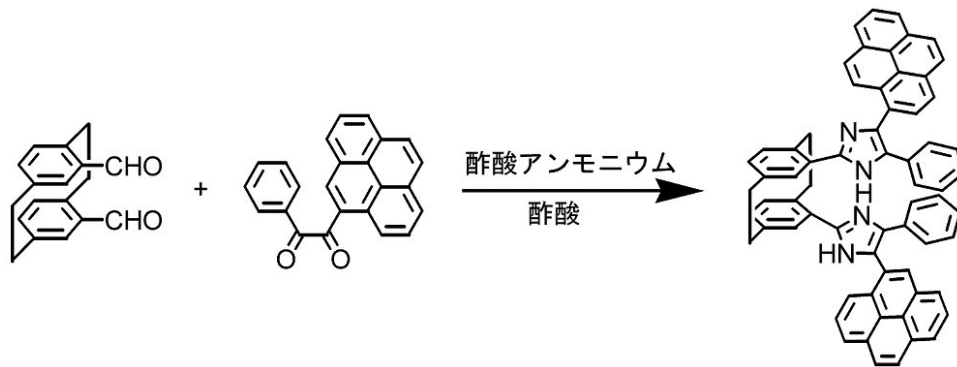
[実施例 1 0]

パラシクロファン - 4 - ( 3 - フェニル - 4 - ピレニル ) イミダゾール - 1 3 - ジフェニルイミダゾール ( p s e u d o g e m - b i s P Y I H [ 2 . 2 ] パラシクロファン ) の合成

10

上記実施例 4 の合成で得た [ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 - ジフェニルイミダゾール - 1 3 - カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、p s e u d o g e m - b i s P Y I H [ 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。

【化 4 5】



20

【 0 1 5 9 】

5 0 m L フラスコに [ 2 . 2 ] パラシクロファン - 4 , 1 3 - ジカルバルデヒド ( 8 7 m g , 0 . 3 3 m m o l )、ピレン置換ベンジル誘導体 ( 0 . 2 8 g , 0 . 8 3 m m o l )、酢酸アンモニウム ( 0 . 5 4 g , 7 . 0 m m o l )、酢酸 1 0 m L を加え、1 1 0 度

4 6 時間反応させた。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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 / T H F = 2 / 1 ) により精製後、分取ゲルろ過クロマトグラフィー ( 溶媒 : T H F ) により精製し、p s e u d o g e m - b i s P Y I H [ 2 . 2 ] パラシクロファンを得た ( 0 . 1 0 g , 3 5 % )。N M R の測定結果を以下に示す。

30

【 0 1 6 0 】

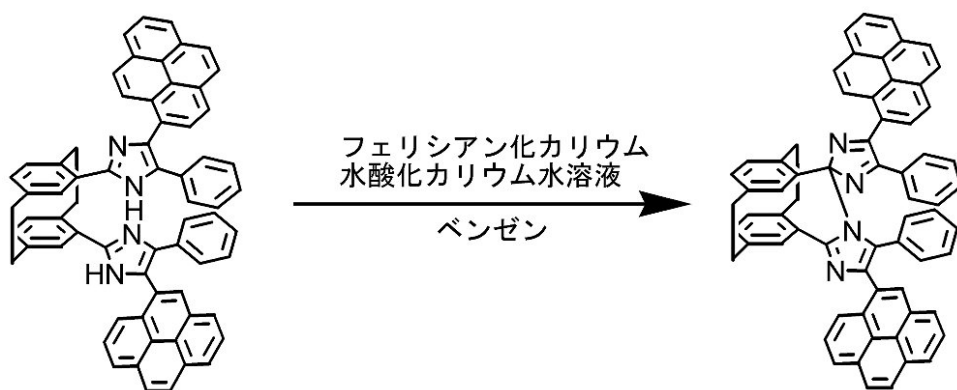
$^1\text{H-NMR}$  ( 5 0 0 M H z , D M S O - d <sub>6</sub> ) = 1 2 . 1 1 - 1 1 . 9 6 ( m , 2 H ) , 8 . 2 5 - 6 . 6 6 ( m , 3 4 H ) , 4 . 7 9 - 4 . 5 6 ( m , 2 H ) , 3 . 3 2 - 3 . 0 8 ( m , 6 H )

40

【 0 1 6 1 】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物 p s e u d o g e m - b i s P Y I [ 2 . 2 ] パラシクロファンを合成した。

## 【化46】



10

## 【0162】

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを、操作はすべて暗所で行った。50 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファン(0.075 g, 0.083 mmol)を脱気したベンゼン5 mLに溶解させ、フェリシアン化カリウム(1.4 g, 4.3 mmol)、水酸化カリウム(0.51 g, 9.0 mmol)水溶液(10 mL)を加え、1時間激しく攪拌した。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 pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンを得た(0.056 g, 75%)。なお、酸化体は異性体の複雑な混合物であるため<sup>1</sup>H-NMRによる明確な帰属はできなかった。

20

## 【0163】

<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) = 8.50 - 5.80 (m, 34 H), 4.74 - 4.45 (m, 2 H), 3.30 - 3.00 (m, 6 H)

## 【0164】

pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た pseudogem-bisPYI[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。pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンをベンゼンに溶解させ(濃度:  $2.0 \times 10^{-5}$  M)、25 °C で測定を行った。

30

## 【0165】

図23に、紫外-可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図23の結果より、pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンは400 nm以上の可視光領域にも強い吸収帯を有している。400 nmにおけるモル吸光係数は8300であった。前述したテトラメトキシ置換体(pseudogem-DMI-DPI[2.2]パラシクロファン、pseudogem-bisDMI[2.2]パラシクロファン)、無置換体(pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファン)の400 nmにおけるモル吸光係数と比較すると可視光領域の吸収が大幅に増大した。

40

## 【0166】

pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。pseudogem-bisPYI[2.2]パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ(濃度:  $2.0 \times 10^{-5}$  M)、アルゴン雰囲気下、25 °C で測定を行った。

## 【0167】

図24に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図2

50

4の結果より、*pseudogem-bisPYI*[2.2]パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である*pseudogem-bisDPI*[2.2]パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、やや長波長シフトし、スペクトル形状の変化が確認された。

また図25には、実施例1と同じ条件の400nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図25の結果より、*pseudogem-bisPYI*[2.2]パラシクロファンの400nmにおける吸光度の時間変化は、前述した無置換体である*pseudogem-bisDPI*[2.2]パラシクロファンよりも短い半減期(～20ms)で減衰することを確認した。

【0168】

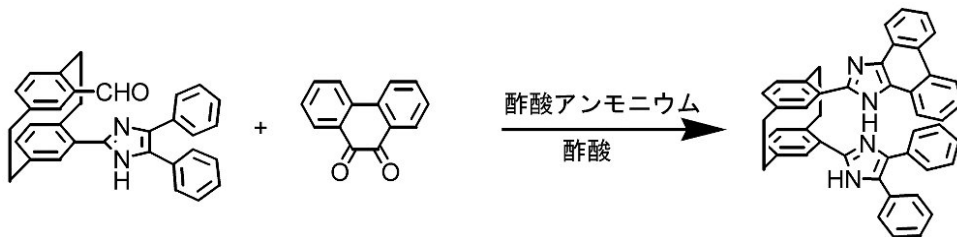
10

[実施例11]

パラシクロファン-4,13-ビス(3-ジメトキシフェニル-4-クロロフェニル)イミダゾール(*pseudogem-bisMCIH*[2.2]パラシクロファン)の合成

[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、*pseudogem-bisMCIH*[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。

【化47】



20

【0169】

25mLナスフラスコに[2.2]パラシクロファン-4,13-ジカルバルデヒド(150mg、0.57mmol)、2-クロロ-3',4'-ジメトキシベンジル(346mg、1.13mmol)、酢酸アンモニウム(0.88g、11mmol)、酢酸6mLを加え、80度で40時間反応させた。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF=2/1)により精製し、*pseudogem-bisMCIH*[2.2]パラシクロファンを得た(0.28g、60%)。NMRの測定結果を以下に示す。

30

【0170】

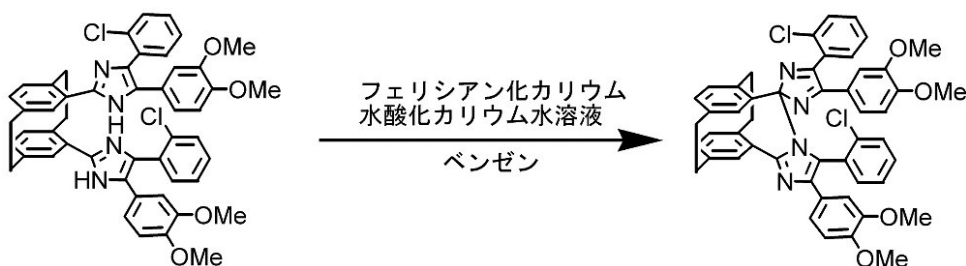
<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) = 11.81 - 11.55 (m, 2H), 7.47 - 6.61 (m, 20H), 4.54 (br, 2H), 3.73 - 3.68 (m, 12H), 3.13 - 3.07 (m, 6H)

【0171】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物*pseudogem-bisMCI*[2.2]パラシクロファンを合成した。

40

【化48】



【0172】

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所

50

で行った。100 mL フラスコに上記の合成で得た *pseudogem-bisMCIH* [2.2] パラシクロファン (0.10 g, 0.12 mmol) を脱気したベンゼン 18 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム (2.0 g, 6.0 mmol)、水酸化カリウム (0.67 g, 12 mmol) 水溶液 (12 mL) を加え、30 分激しく攪拌した。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 *pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンを得た (0.088 g, 87%)。なお、酸化体は異性体の複雑な混合物であるため  $^1\text{H-NMR}$  による明確な帰属はできなかった。

【0173】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 7.48 - 6.47 (m, 20H), 3.79 - 3.14 (m, 20H)

10

【0174】

*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た *pseudogem-bisMCI* [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。*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンをベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.1 \times 10^{-5}$  M)、25 で測定を行った。

【0175】

図 26 に、可視吸収スペクトルの測定結果を示す。図 26 の結果より、*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンは 400 nm 以上の可視光領域にも吸収帯を有している。400 nm におけるモル吸光係数は 400 であった。前述した無置換体 (*pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン) の 400 nm におけるモル吸光係数 (= 0) と比較すると置換基の導入により可視光領域の吸収の増大が確認された。

20

【0176】

*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た *pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例 1 と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.1 \times 10^{-4}$  M)、アルゴン雰囲気下、25 で測定を行った。

30

図 27 に、実施例 1 と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図 27 の結果より、*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、長波長シフトし、スペクトル形状の変化が確認された。

また図 28 には、実施例 1 と同じ条件の 400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 28 の結果より、*pseudogem-bisMCI* [2.2] パラシクロファンの 400 nm における吸光度の時間変化は、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの半減期よりも短い半減期 (~ 10 ms) で減衰することを確認した。

40

【0177】

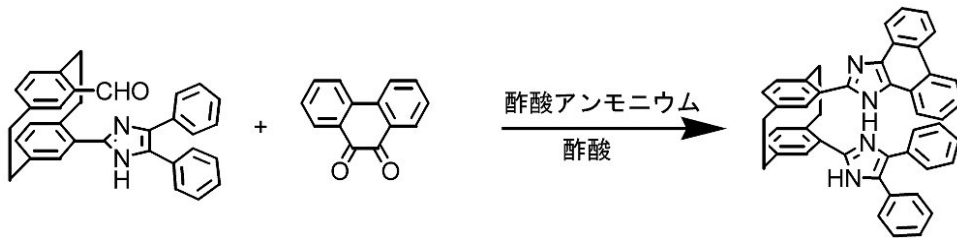
[実施例 12]

パラシクロファン-4-フェナントロイミダゾール-13-ジフェニルイミダゾール (*pseudogem-PHIH-DPIH* [2.2] パラシクロファン) の合成

上記実施例 4 の合成で得た [2.2] パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、*pseudogem-PHIH-DPIH* [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。

50

## 【化49】



## 【0178】

30 mL フラスコに [2.2] パラシクロファン - 4 - ジフェニルイミダゾール - 1,3 - カルバルデヒド (0.30 g, 0.66 mmol)、9,10 - フェナントレンキノン (0.15 g, 0.33 mmol)、酢酸アンモニウム (0.76 g, 9.9 mmol)、酢酸 3 mL を加え、90 度で 10 時間加熱した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、析出物をろ取した。これを冷クロロホルムで洗浄することで精製し、pseudogem - PHIH - DPIH [2.2] パラシクロファンを得た (0.36 g, 84%)。NMR の測定結果を以下に示す。

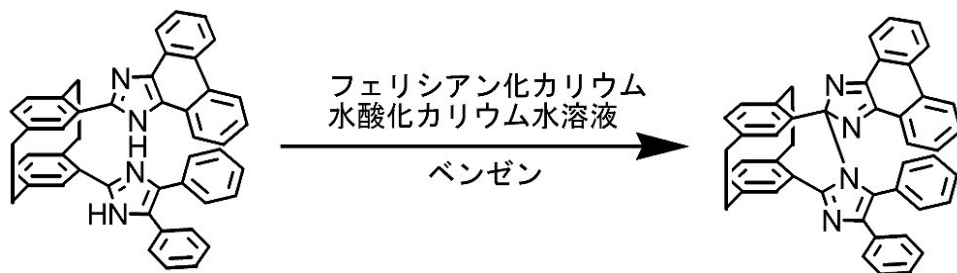
## 【0179】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 12.52 (s, 1H), 11.56 (s, 1H), 8.67 - 8.66 (m, 1H), 8.61 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.32 - 8.29 (m, 2H), 7.49 - 7.47 (m, 4H), 7.43 - 7.29 (m, 1H), 7.19 (s, 1H), 6.95 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.81 - 6.59 (m, 11H), 6.45 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 4.77 - 4.68 (m, 2H), 3.19 - 3.14 (m, 6H)

## 【0180】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の精密制御を目的とした本発明の化合物 pseudogem - PHI - DPI [2.2] パラシクロファンを合成した。

## 【化50】



## 【0181】

反応はすべての溶媒を 30 分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記の合成で得た pseudogem - PHIH - DPIH [2.2] パラシクロファン (0.025 g, 0.06 mmol) を脱気したベンゼン 15 mL、エタノール 10 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム (0.4 g, 1.2 mmol)、水酸化カリウム (0.27 g, 4.8 mmol) 水溶液 (20 mL) を加え、2.5 時間激しく攪拌した。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 pseudogem - PHI - DPI [2.2] パラシクロファンを得た (0.022 g, 88%)。酸化体は異性体の複雑な混合物であるため  $^1\text{H-NMR}$  による明確な帰属はできなかった。NMR の測定結果を以下に示す。

## 【0182】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 8.84 - 8.79 (m,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.52 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.31 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.74 - 7.67 (m, 3H), 7.56 - 7.31 (m, 11H), 7.23 - 7.20 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.



6.5 - 6.55 (m, 2H), 4.77 - 4.68 (m, 2H), 3.19 - 3.14 (m, 6H)

【0183】

実施例1と同様に合成した *pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファン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29に示す。

【0184】

*pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た *pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定により確認した。*pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ(濃度:  $10^{-4}$  M)、アルゴン雰囲気下、25 で測定を行った。

【0185】

図30に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図30の結果より、*pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルと非常に類似していることが確認された。

また図31には、実施例1と同じ条件の400nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図31の結果より、*pseudogem-Phi-DPI* [2.2] パラシクロファンの400nmにおける吸光度の時間変化は、前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンよりも非常に短い半減期(～80μs)で減衰することを確認した。

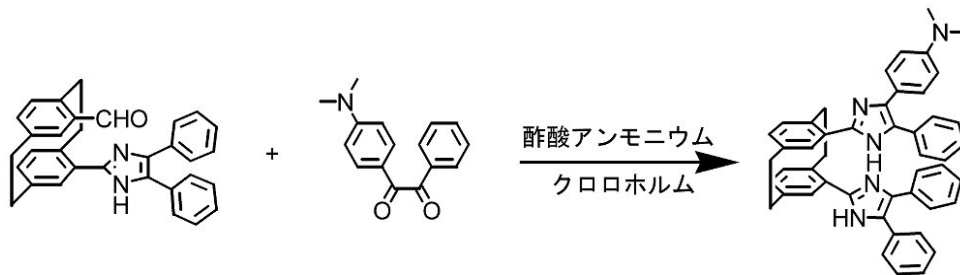
【0186】

[実施例13]

パラシクロファン-4-(3-p-ジメチルアミノフェニル-4-フェニル)イミダゾール-13-ジフェニルイミダゾール(*pseudogem-DAIH-DPIH* [2.2] パラシクロファン)の合成

上記実施例4の合成で得た [2.2] パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、*pseudogem-DAIH-DPIH* [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。

【化51】



反応容器に [2.2] パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド (0.095 g, 0.21 mmol)、4-ジメチルアミノベンジル (0.065 g, 0.26 mmol)、酢酸アンモニウム (0.085 g, 1.1 mmol)、クロロホルム 0.5 mL を加え、18時間還流した。室温に放冷後、反応液にヘキサンを加え、吸引ろ過により目的物である *pseudogem-DAIH-DPIH* [2.2] パラシクロファンを得た (0.11 g, 77%)。NMRの測定結果を以下に示す。

【0187】

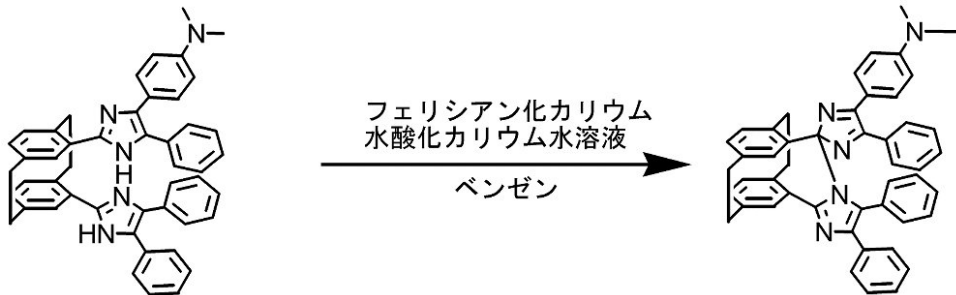
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) = 11.62 (s, 1H), 11.46 (s, 1H), 7.36 - 7.02 (m, 18H), 6.92 (d,  $J = 8.6$  Hz,

1 H), 6.71 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 6.61 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 6.48 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 6.40 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 4.59 - 4.50 (m, 2 H), 3.13 - 3.02 (m, 6 H), 2.89 (s, 3 H), 2.82 (s, 3 H)

【0188】

次に、以下の合成経路に従い、フォトクロミック特性の制御を目的とした本発明の化合物 *pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンを合成した。

【化52】



10

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記の合成で得た *pseudogem-D AIH-DPIH* [2.2] パラシクロファン (0.062 g, 0.091 mmol) を脱気したベンゼン 24 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム (1.7 g, 5.1 mmol)、水酸化カリウム (0.44 g, 7.9 mmol) 水溶液 (24 mL) を加え、20分激しく攪拌した。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 *pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンを得た (0.017 g, 26%)。NMRの測定結果を以下に示す。

20

【0189】

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) = 7.44 - 7.40 (m, 3 H), 7.31 - 7.05 (m, 13 H), 6.99 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.93 (d, J = 9.5 Hz, 1 H), 6.81 (d, J = 6.5 Hz, 1 H), 6.68 (s, 2 H), 6.64 (d, J = 0.5 Hz, 1 H), 6.53 - 6.45 (m, 3 H), 4.45 - 4.30 (m, 2 H), 3.30 - 3.05 (m, 7 H), 2.97 (s, 3 H), 2.92 (s, 3 H)

30

【0190】

*pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファン消色体の吸収スペクトル特性

上記の合成で得た *pseudogem-D AI-DPI* [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。*pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンをベンゼンに溶解させ (濃度:  $2.1 \times 10^{-5}$  M)、25 °C で測定を行った。

図32に、可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図32の結果より、*pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンは400 nm以上の可視光領域にも吸収帯を有している。400 nmにおけるモル吸光係数は14000であった。前述した無置換体である *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの400 nmにおけるモル吸光係数 (= 0) と比較するとジメチルアミノ基の導入により可視光領域の吸収の増大が確認された。

40

【0191】

*pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

上記の合成で得た *pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。*pseudogem-D AI-DPI* [2.2] パラシクロファン

50

を脱気したベンゼンに溶解させ（濃度： $2.1 \times 10^{-5}$  M）、アルゴン雰囲気下、25で測定を行った。

図33に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図33の結果より、pseudogem-DAl-DPI[2.2]パラシクロファンの紫外光照射による着色体の吸収スペクトルは、前述した無置換体であるpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、スペクトル形状の変化が確認された。

【0192】

また図34には、実施例1と同じ条件の400nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図34の結果より、pseudogem-DAl-DPI[2.2]パラシクロファンの750nmにおける吸光度の時間変化は、前述した無置換体であるpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの半減期（33ms）と比較すると、同程度の半減期（31ms）で減衰することを確認した。また、同条件における着色体の吸光度（O.D.、すなわち発色濃度）を比較するとジメチルアミノ基の導入により約4倍大きくなった。これは上記の通り紫外領域のモル吸光係数が大幅に増加したためである。

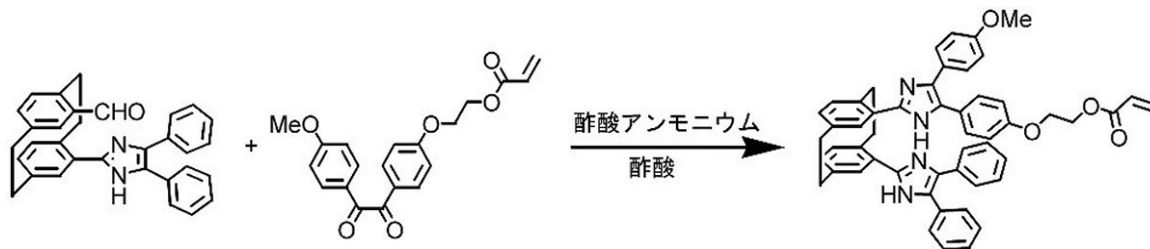
【0193】

[実施例14]

アクリレート基を有するpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファン(Ac-pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファン)の合成

上記実施例4の合成で得た[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、Ac-pseudogem-bisDPIH[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。

【化53】



【0194】

30mLフラスコに[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド（0.13g, 0.29mmol）、アクリレート基を有するベンジル（0.10g, 0.29mmol）、酢酸アンモニウム（0.34g, 4.4mmol）、p-メトキシフェノール（3.6mg, 0.029mmol）酢酸2mLを加え、80度で5時間加熱した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、減圧濃縮した。この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/THF=2/1）により精製し、Ac-pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンを得た（0.11g, 49%）。NMRの測定結果を以下に示す。

【0195】

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz, DMSO- $d_6$ ）= 11.61 (s, 1H), 11.47 - 11.46 (m, 1H), 7.29 - 7.26 (m, 2H), 7.19 - 7.04 (m, 12H), 7.00 - 6.98 (m, 2H), 6.73 - 6.57 (m, 8H), 6.39 - 6.59 (m, 1H), 6.27 - 6.22 (m, 1H), 6.00 - 5.97 (m, 1H), 4.58 - 4.47 (m, 2H), 4.57 - 4.39 (m, 2H), 4.20 - 4.10 (m, 2H), 3.73 - 3.66 (m, 3H), 3.13 - 3.04 (m, 6H)

【0196】

次に、以下の合成経路に従い、高分子化を目的とした本発明の化合物Ac-pseud

10

20

30

40

50

o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンを合成した。

【化54】



10

【0197】

反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。100 mL フラスコに上記の合成で得た Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I H [ 2 . 2 ] パラシクロファン ( 0 . 0 5 0 g , 0 . 0 6 0 m m o l ) を脱気したベンゼン 10 mL に溶解させ、フェリシアン化カリウム ( 1 . 0 g , 3 . 2 m m o l ) 、水酸化カリウム ( 0 . 3 6 g , 6 . 3 m m o l ) 水溶液 ( 7 m L ) を加え、30分激しく撹拌した。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 Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンを得た ( 0 . 0 5 0 g , q u a n t . ) 。なお、酸化体は異性体の複雑な混合物であるため <sup>1</sup> H - N M R による明確な帰属はできなかった。

20

【0198】

<sup>1</sup> H - N M R ( 5 0 0 M H z , D M S O - d <sub>6</sub> ) = 7 . 4 8 - 7 . 4 4 ( m , 1 H ) , 7 . 2 8 - 7 . 2 0 ( m , 7 H ) , 7 . 1 4 - 6 . 9 9 ( m , 9 H ) , 6 . 9 3 - 6 . 8 5 ( m , 3 H ) , 6 . 7 2 ( s , 2 H ) , 6 . 5 7 - 6 . 5 1 ( m , 2 H ) , 6 . 4 2 - 6 . 3 7 ( m , 1 H ) , 6 . 2 9 - 6 . 2 3 ( m , 1 H ) , 6 . 0 3 - 6 . 0 0 ( m , 1 H ) , 4 . 5 1 - 4 . 2 8 ( m , 6 H ) , 3 . 8 4 - 3 . 8 0 ( m , 3 H ) , 3 . 2 9 - 3 . 0 0 ( m , 6 H )

【0199】

Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンのフォトクロミック特性測定

30

上記の合成で得た Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンのフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ ( 濃度 : 1 0 <sup>-4</sup> M ) 、アルゴン雰囲気下、25で測定を行った。

【0200】

図35に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図35の結果より、Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述した類似化合物である p s e u d o g e m - B M P I - D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、ほぼ同一であることが確認された。

40

また図36には、実施例1と同じ条件の400 nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図36の結果より、Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンの400 nmにおける吸光度の時間変化は、前述した類似化合物である p s e u d o g e m - B M P I - D P I [ 2 . 2 ] パラシクロファンと同程度の半減期 ( ~ 5 0 m s ) で減衰することを確認した。

【0201】

[実施例15]

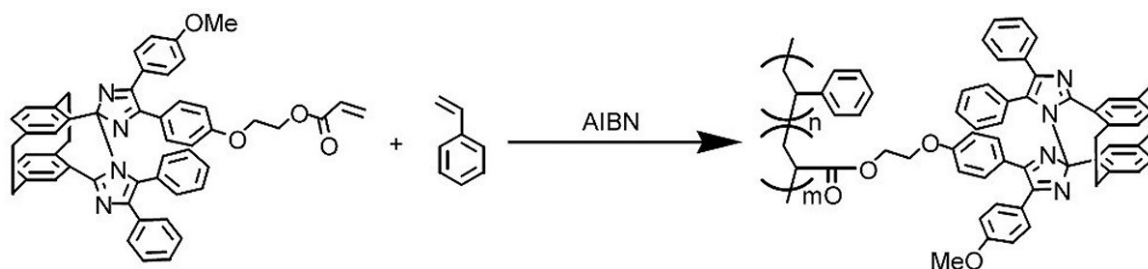
ポリ p s e u d o g e m - b i s D P I H [ 2 . 2 ] パラシクロファンの合成

上記実施例13の合成で得た Ac - p s e u d o g e m - b i s D P I [ 2 . 2 ] パラ

50

シクロファンを用いて、以下の合成経路に従い、ポリ *pseudogem-bisDPIH* [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。

【化55】



10

【0202】

封管用ガラスアンプルに *Ac-pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファン (0.025 g, 0.032 mmol)、スチレン (36  $\mu$ L, 0.32 mmol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (1.6 mg, 9.5  $\mu$ mol) を加えた。これを凍結脱気を十回程度行った後に、真空下で溶封した。その封管を 80 度で 2 時間加熱した。その後、封管を取り出して液体窒素浴で冷却して重合を停止させ、開封して内容物をジクロロメタンで希釈した。これをメタノールに再沈殿処理し、析出した固体をろ取した。得られた固体をメタノール、ヘキサンで洗浄することで目的とするポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファンを得た (0.033 g, 57%)。

20

【0203】

NMR の測定結果を以下に示す。その結果、アクリレート由来のシグナルが消失していることから重合が進行していることを確認した。また、その積分比から共重合比率 ( $m/n$ ) は 1/8 となり、スチレン 8 ユニットに対してフォトクロミックユニットが 1 ユニット導入されたことが明らかとなった。ゲルろ過クロマトグラフィー (溶媒: テトラヒドロフラン) により重量平均分子量  $M_w = 135000$ 、数平均分子量  $M_n = 93000$ 、分子量分布  $M_w/M_n = 1.46$  の高分子が得られたことを確認した。示差走査熱量分析の結果より、ポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファンのガラス転移温度は 110 度であり、ポリスチレン (ガラス転移温度: 100 度) と比較すると、同程度のガラス転移温度が確認された。

30

【0204】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 7.48 (br, 2H), 7.37 - 6.31 (br, 14.3H), 4.55 (br, 2H), 4.03 - 3.49 (br, 14H), 3.37 - 2.89 (br, 14H), 2.28 - 1.08 (br, 7.5H)

【0205】

ポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファン溶液のフォトクロミック特性測定

上記の合成で得たポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファンの溶液状態におけるフォトクロミック特性を、実施例 1 と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。ポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファンを脱気したベンゼンに溶解させ (濃度: 0.1 mg/mL)、アルゴン雰囲気下、25 で測定を行った。

40

【0206】

図 37 に、実施例 1 と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図 37 の結果より、ポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述したモノマーである *Ac-pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンの吸収スペクトルと比較すると、ほぼ同一であることが確認された。

また図 38 には、実施例 1 と同じ条件の 400 nm の吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図 38 の結果より、ポリ *pseudogem-bisDPIH* [2.2] パラシクロ

50

ファンの400 nmにおける吸光度の時間変化は、前述した類似化合物であるAc-pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンと同程度の半減期(～50 ms)で減衰することを確認した。

【0207】

ポリpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファン薄膜のフォトクロミック特性測定

上記の合成で得たポリpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの薄膜状態におけるフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定により確認した。ポリpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファン5 mgをクロロホルムに溶解させ(濃度:50 mg/mL)、  
10  
スピコート法により石英板上に薄膜を作製し、25℃で測定を行った。

【0208】

図39に、実施例1と同じ条件の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図39の結果より、ポリpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの紫外光照射による光着色体の吸収スペクトルは、前述したモノマーであるAc-pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの吸収スペクトルと同様に可視光領域に広い吸収を有していることが確認された。

また図40には、実施例1と同じ条件の400 nmの吸収帯の時間減衰の測定結果を示す。図40の結果より、ポリpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの400 nmにおける吸光度の時間変化は、約1秒で完全に減衰することを確認した。  
20

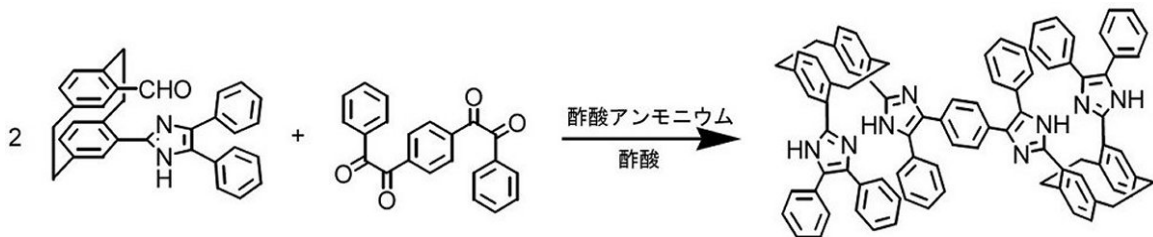
【0209】

[実施例16]

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体の合成

前記実施例4の合成で得た[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの2量体を合成した。

【化56】



30 mLフラスコに[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒド(0.14 g, 0.31 mmol)、1,4-ビスベンジル(0.053 g, 0.15 mmol)、酢酸アンモニウム(0.48 g, 6.2 mmol)および酢酸5 mLを加え、20時間加熱還流した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、減圧濾過した。濾物を水で洗浄後、真空中で乾燥させた。この反応混合物を、シリカ  
40  
ゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ヘキサン/THF=2/1 1/1)により精製し、pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの2量体を得た(0.070 g, 38%)。NMRの測定結果を以下に示す。

【0210】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) : 11.67 - 11.61 (m, 4H), 7.27 - 6.64 (m, 46H), 4.80 - 4.51 (br, 2H), 3.31 - 3.09 (br, 6H)。

【0211】

次に、以下の合成経路に従い、pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体を合成した。

10

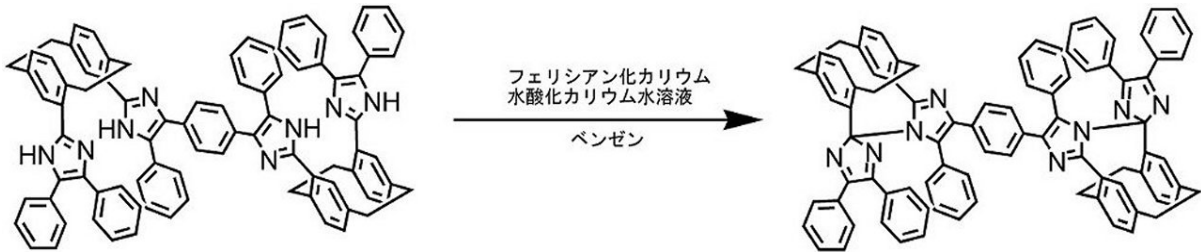
20

30

40

50

## 【化57】



反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを用い、操作はすべて暗所で行った。200 mL フラスコに上記合成により得た pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの2量体(0.045 g, 0.041 mmol)を脱気したベンゼン20 mLに溶解させ、フェリシアン化カリウム(1.3 g, 4.1 mmol)、水酸化カリウム(0.55 g, 9.8 mmol)水溶液(7.5 mL)を加え、30分激しく撹拌した。ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮した。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/THF=2/1)により精製し、次いでサイズ排除クロマトグラフィー(溶媒:THF)によって、目的とする pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体を得た(0.012 g, 27%)。

## 【0212】

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体のフォトクロミック特性

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体のフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のナノ秒レーザーフラッシュホトリシス測定により確認した。pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの2量体を脱気したベンゼン(濃度 $1.07 \times 10^{-4}$  mol/l)に溶解させ、アルゴン雰囲気下にした後に測定を行った。400 nmにおける吸光度の時間変化は、図8に示すように単量体である pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンと同程度の半減期( $\sim 40$  ms)で減衰することを確認した。また、光着色体の吸収スペクトルは、図9に示すように pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンとほぼ同様である一方、モル濃度当りの吸光度は pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンと比較して約2倍増加することを確認した。

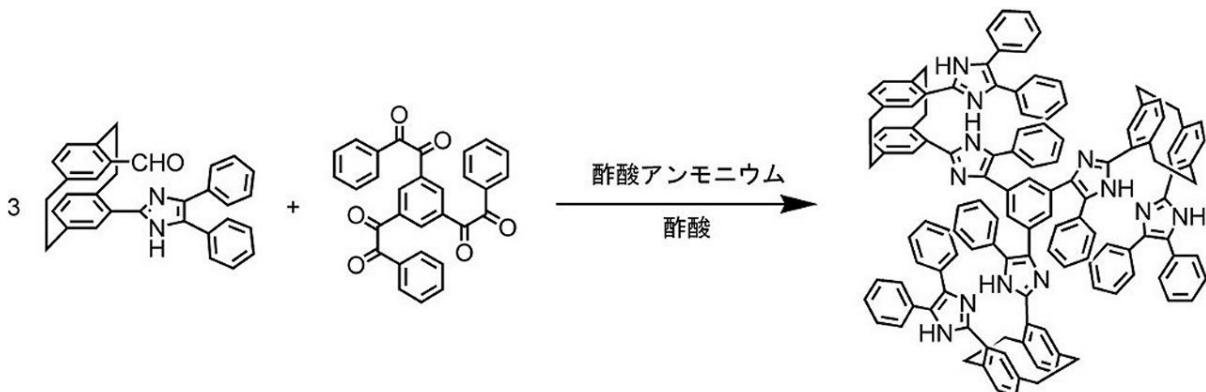
## 【0213】

## [実施例17]

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体の合成

前記実施例4の合成で得た[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13-カルバルデヒドを用いて、以下の合成経路に従い、pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの3量体を合成した。

## 【化58】



50 mL フラスコに[2.2]パラシクロファン-4-ジフェニルイミダゾール-13

-カルバルデヒド(0.40g, 0.88mmol)、1,3,5-トリスベンジル(0.47g, 0.29mmol)、酢酸アンモニウム(0.85g, 6.5mmol)、酢酸10mLを加え、3日間加熱還流した。室温に放冷後、氷冷下、アンモニア水で中和し、減圧濾過した。濾物を水で洗浄後、真空中で乾燥させた。この反応混合物のクロロホルム可溶分を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ヘキサン/THF=3/2)、次いでサイズ排除クロマトグラフィー(溶媒:THF)によって、pseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの3量体を得た(0.014g, 2.6%)。NMRの測定結果を以下に示す。

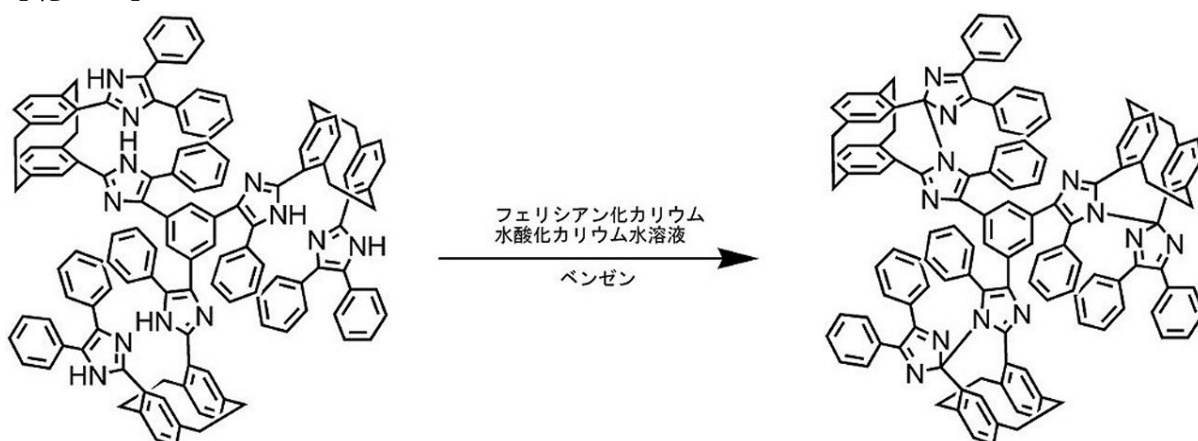
【0214】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): : 8.0 - 6.0 (br), 3.8 - 2.8 (br).

【0215】

次に、以下の合成経路に従い、pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体を合成した。

【化59】



反応はすべての溶媒を30分窒素バブリングし脱気したものを、操作はすべて暗所で行った。100mLフラスコに上記合成で得たpseudogem-bisDPIH[2.2]パラシクロファンの3量体(0.014g, 7.7 $\mu\text{mol}$ )を脱気したベンゼン15mLに溶解させ、フェリシアン化カリウム(0.52g, 2.1mmol)、水酸化カリウム(0.53g, 9.5mmol)水溶液(10mL)を加え、1時間激しく攪拌した。ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮した。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:酢酸エチル/ジクロロメタン=1/4)により精製して、目的とするpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体を得た(0.0098g, 73%)。NMRの測定結果を以下に示す。

【0216】

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): : 8.0 - 6.0 (br), 4.9 - 4.5 (br), 3.5 - 2.5 (br).

【0217】

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体のフォトクロミック特性

pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体のフォトクロミック特性を、実施例1と同じ条件のレーザーフラッシュホトリシス測定により確認した。pseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンの3量体を脱気したベンゼンに(濃度 $5.64 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ )に溶解させ、アルゴン雰囲気下にした後に測定を行った。400nmにおける吸光度の時間変化は、図10に示すように単量体であるpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンと同程度の半減期( $\sim 60 \text{ ms}$ )で減衰することを確認した。また、図11に示すように光着色体の吸収スペクトルはpseudogem-bisDPI[2.2]パラシクロファンとほぼ同様であ



る一方、そのモル濃度当りの吸光度変化は *pseudogem-bisDPI* [2.2] パラシクロファンと比較して約3倍増加することを確認した。

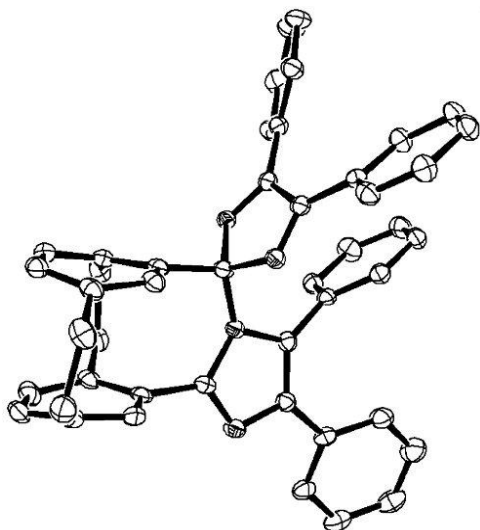
【産業上の利用可能性】

【0218】

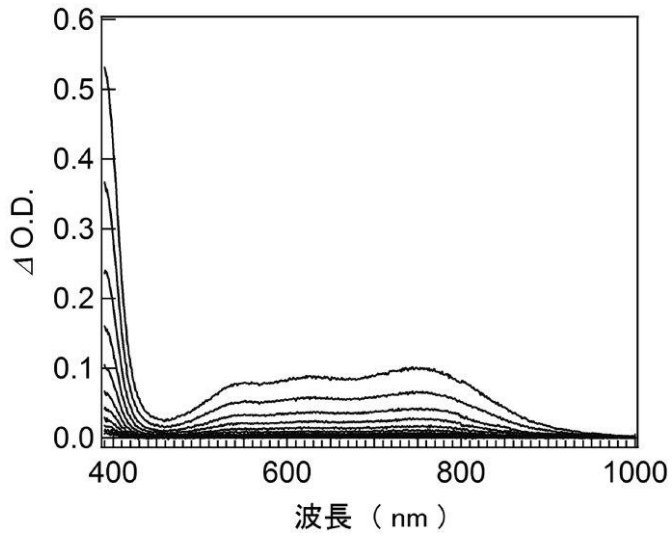
本発明の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物を含むフォトクロミック材料は、従来のフォトクロミック材料と比較して、熱安定性と経時安定性に優れ、高速な発消色特性と高い発色濃度を有し、特に視覚的に、光照射停止と同時に消色するフォトクロミック特性を実現できる。また、2つのトリアリアルイミダゾール部位の構造を用途や目的に応じて最適に設計した非対称構造の化合物とすることにより、発色の色調および濃度等の精密制御を実現できる。さらに、本発明の前駆体化合物をキー化合物として合成する本発明の製造方法は、従来の製造方法と比較して、分子構造の設計と合成の自由度を高めることが可能であり、非対称化合物や多量体化合物等の多様な構造のフォトクロミック化合物の合成を実現することができる。したがって、本発明の架橋型ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物および該化合物の製造方法、ならびに該製造方法に用いられる前駆体化合物は、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、太陽光に反応する調光材料、光スイッチ素子、光情報表示デバイス等の広い分野において、特に産業上の利用可能性が高いものである。

10

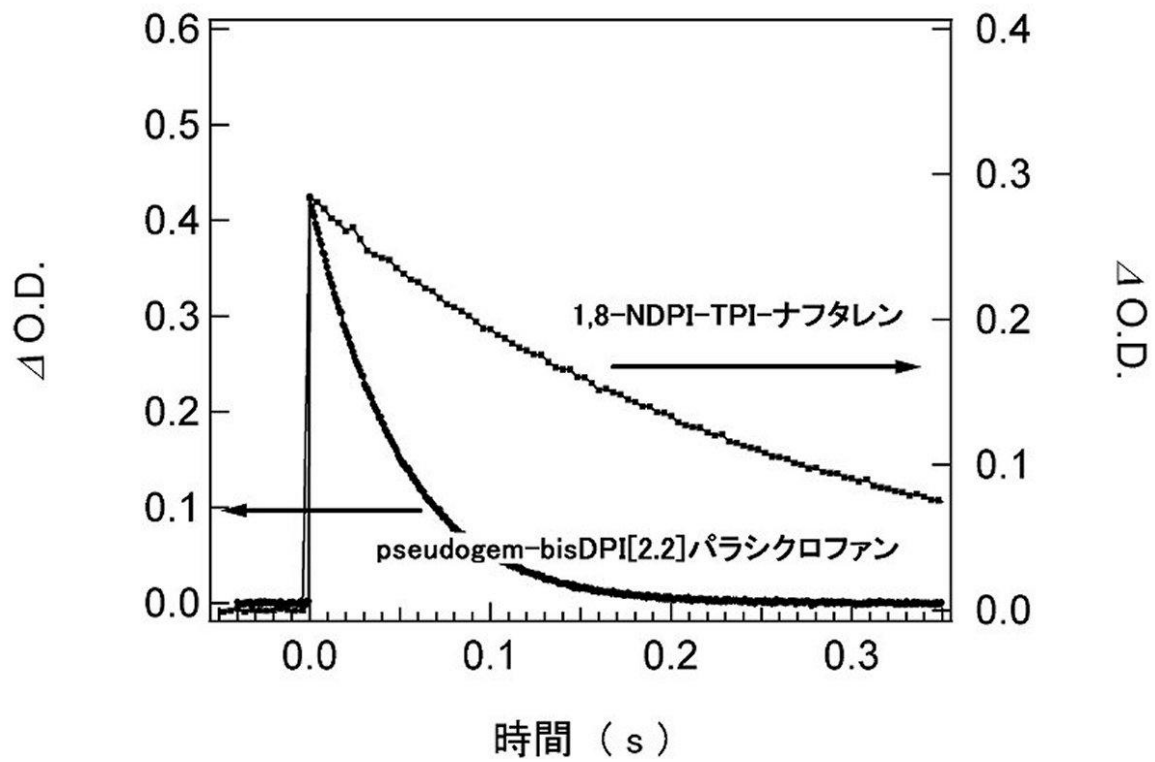
【図1】



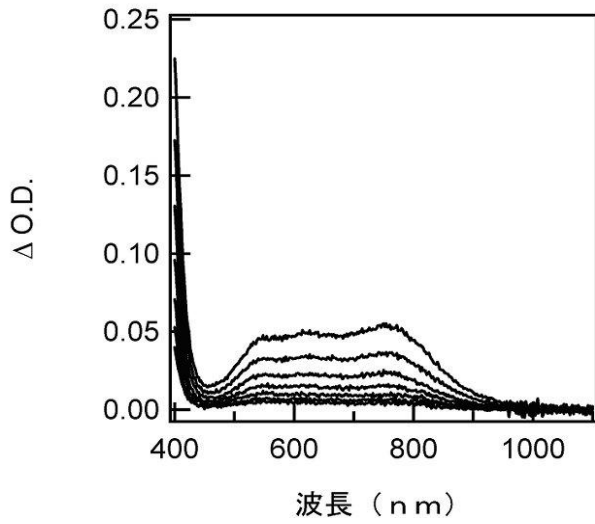
【 図 2 】



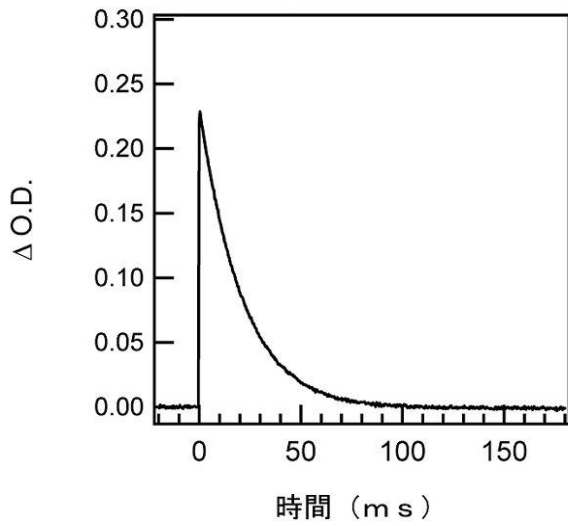
【 図 3 】



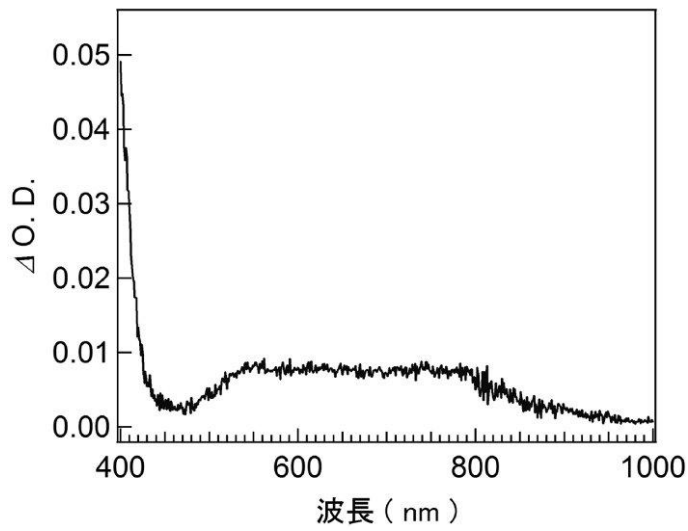
【 図 4 】



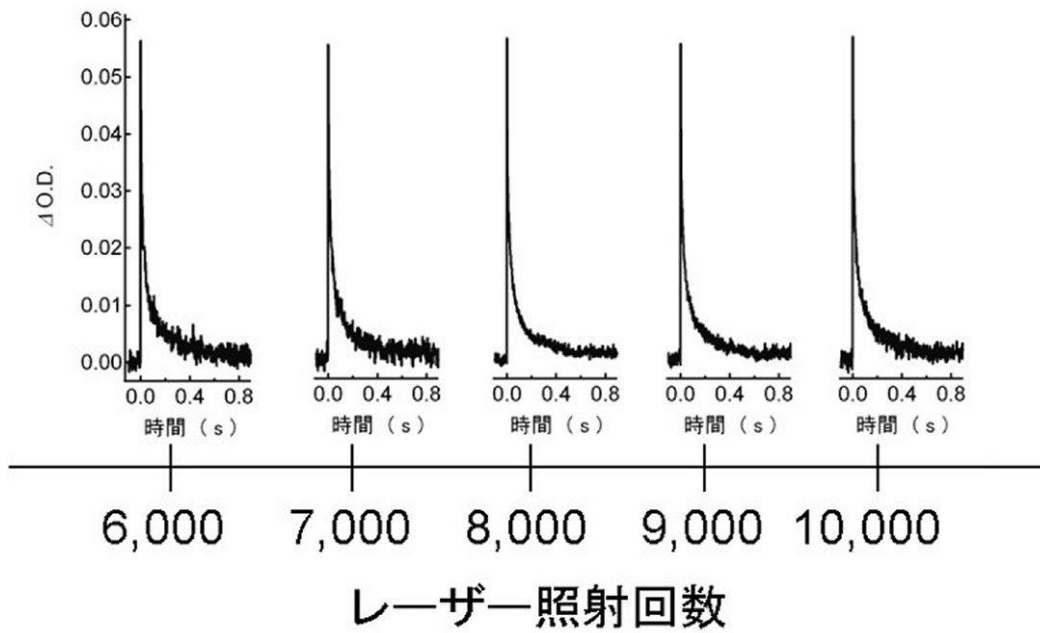
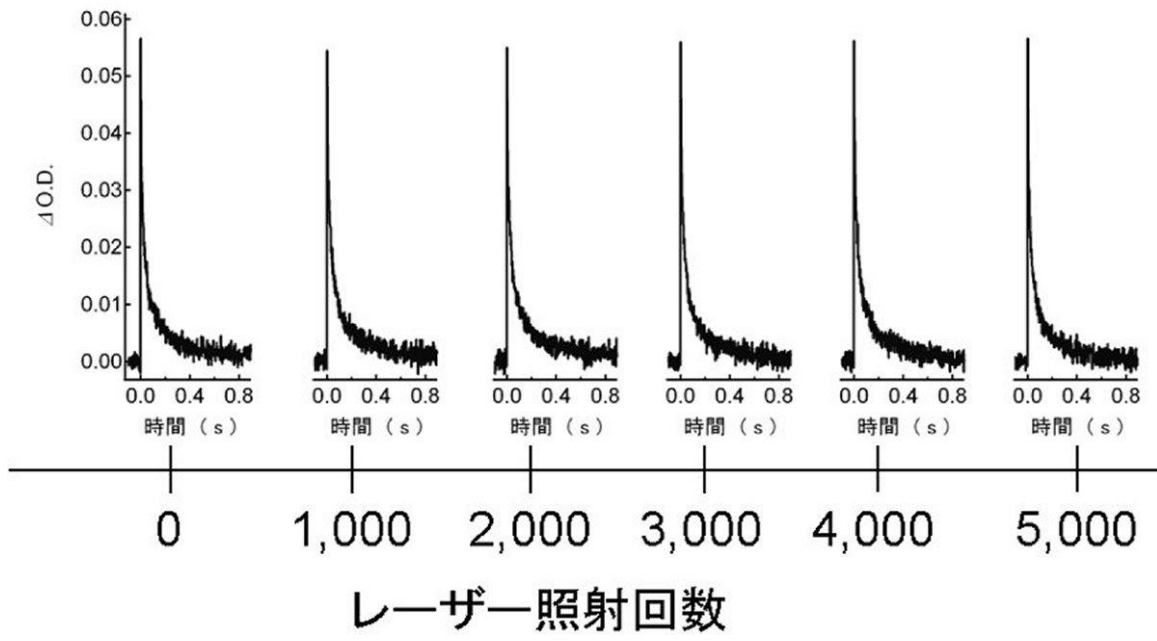
【 図 5 】



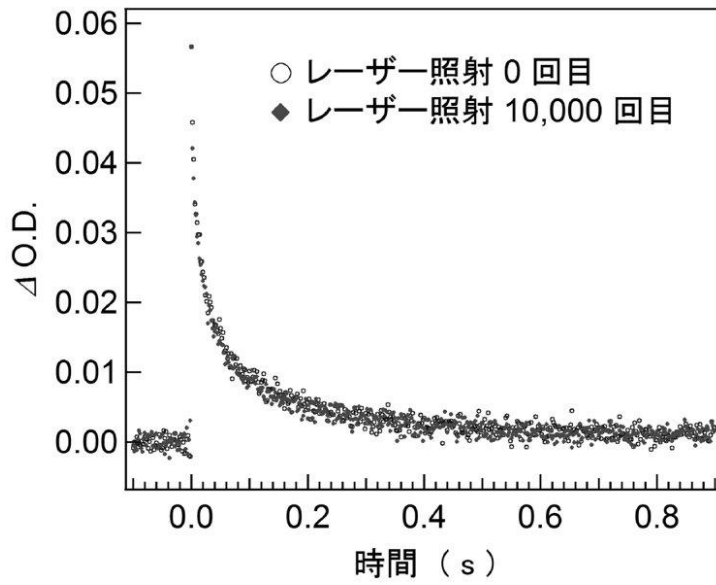
【 図 6 】



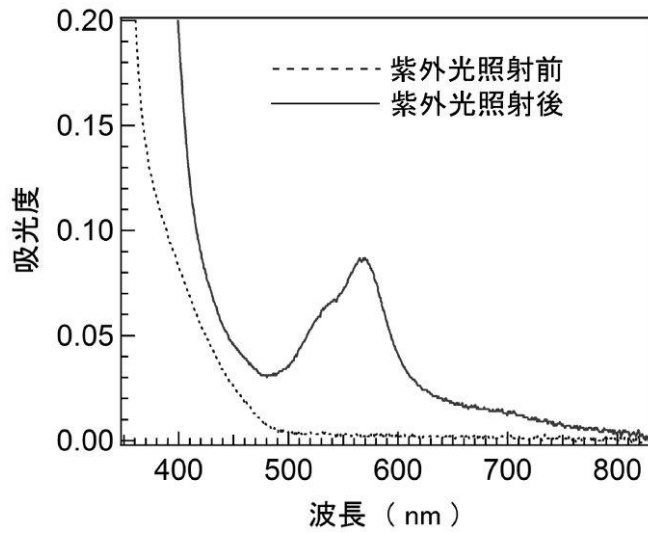
【図7】



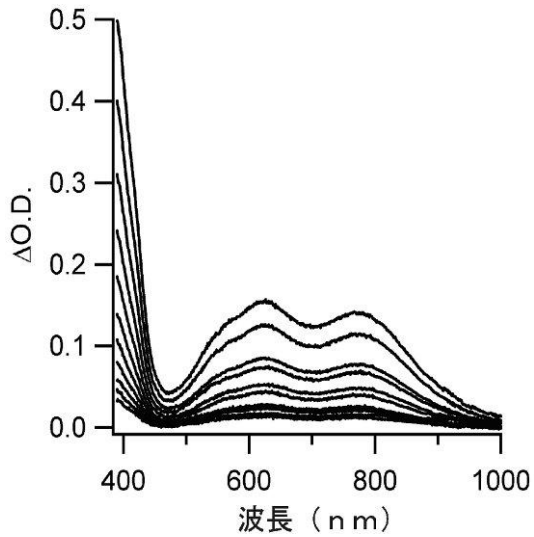
【 図 8 】



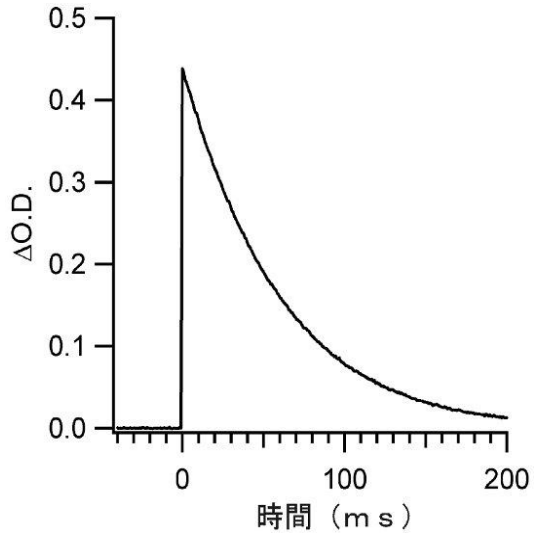
【 図 9 】



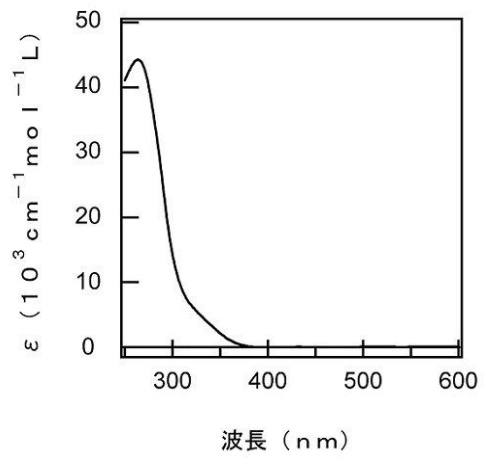
【 図 1 0 】



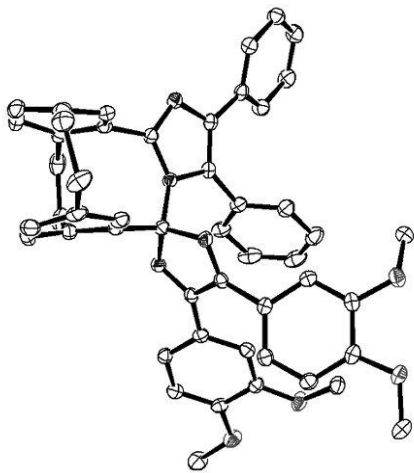
【図 1 1】



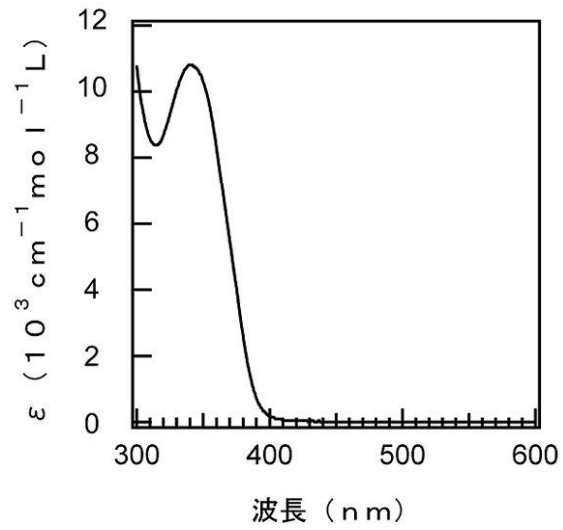
【図 1 2】



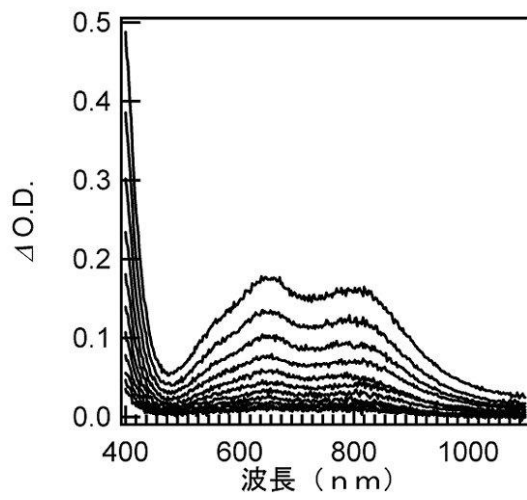
【図 1 3】



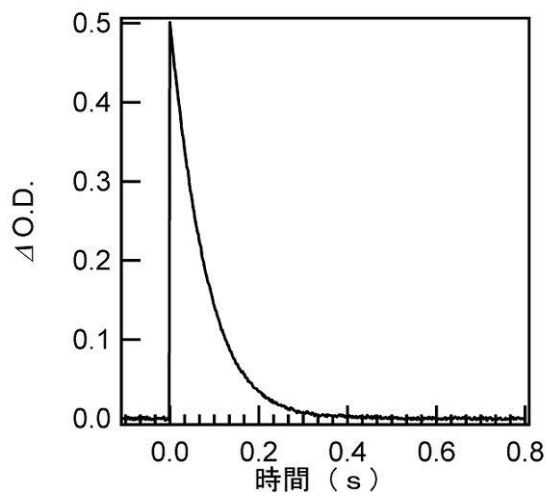
【 図 1 4 】



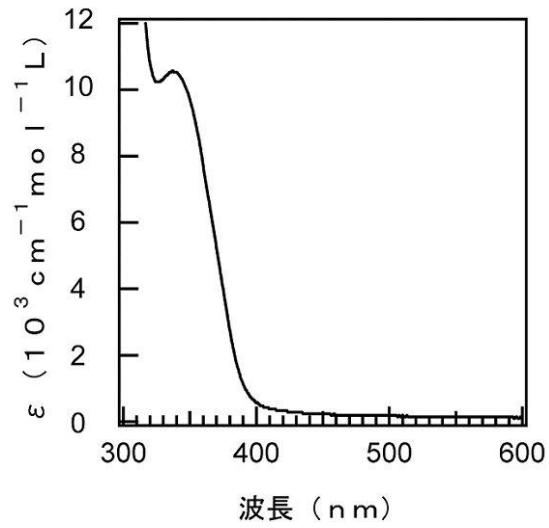
【 図 1 5 】



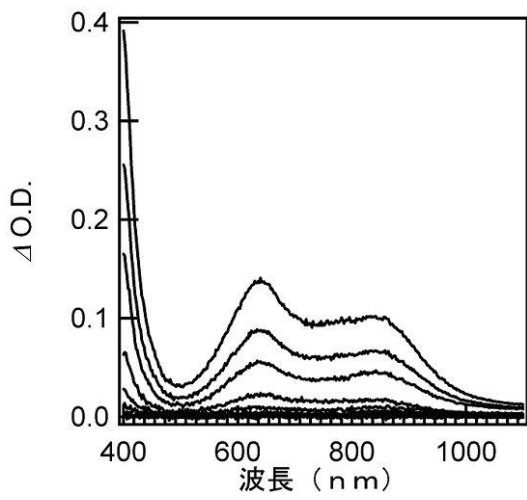
【 図 1 6 】



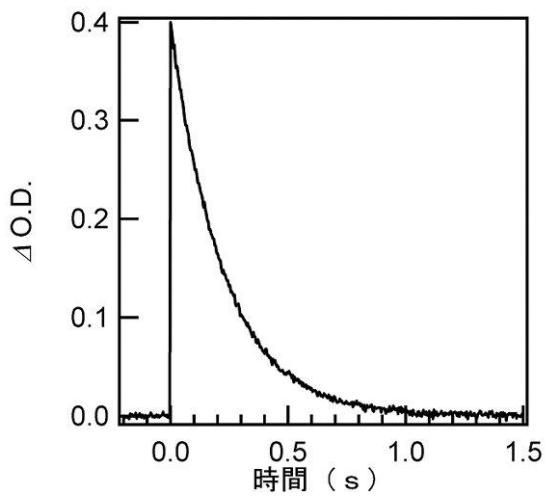
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】

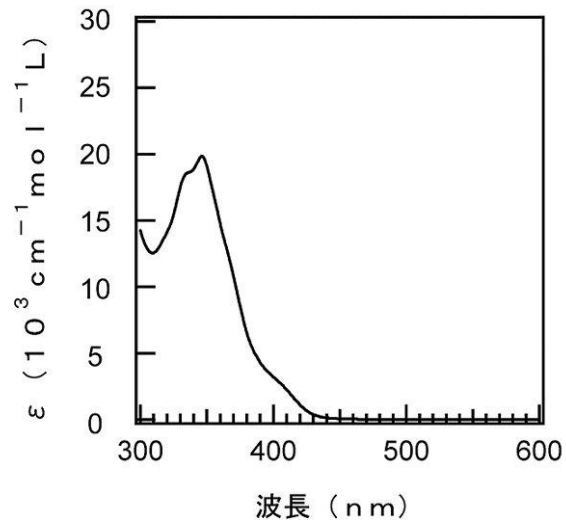


【 図 1 9 】

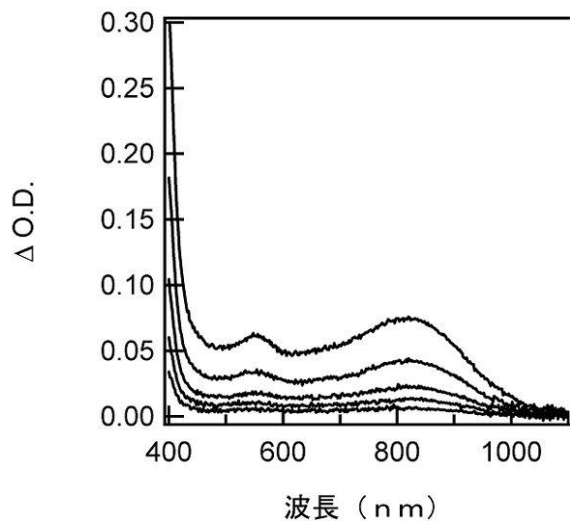




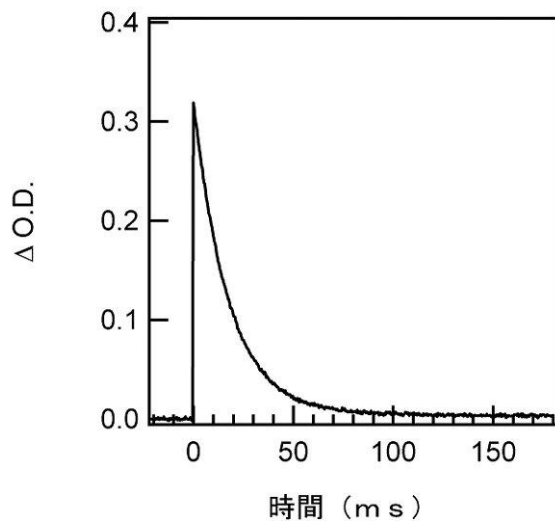
【 図 2 0 】



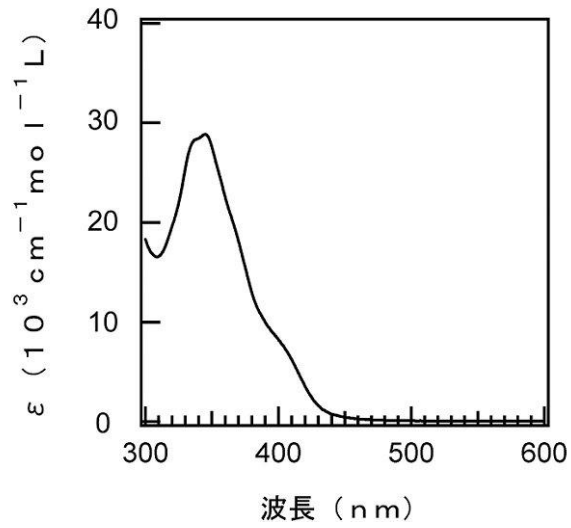
【 図 2 1 】



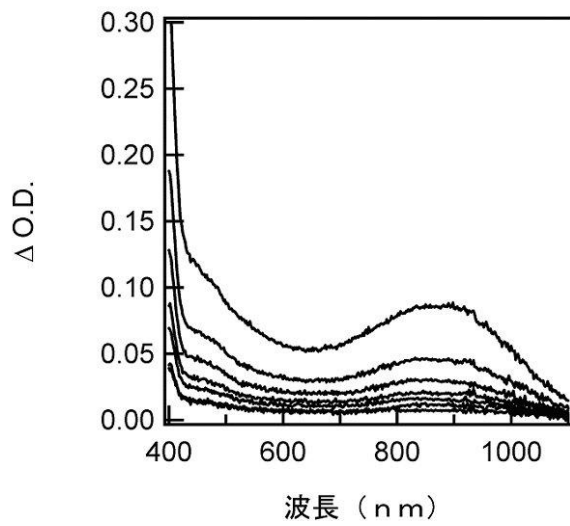
【 図 2 2 】



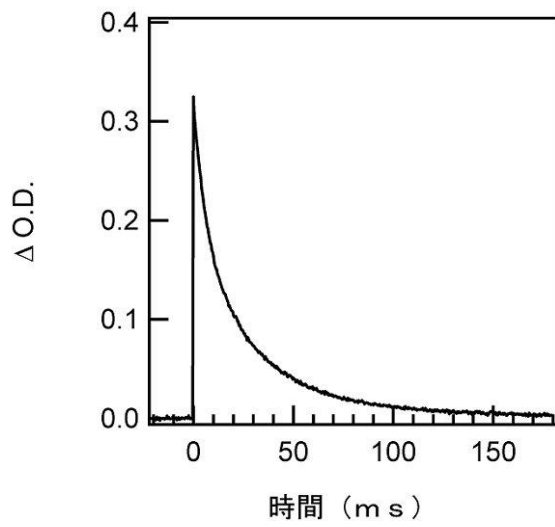
【 図 2 3 】



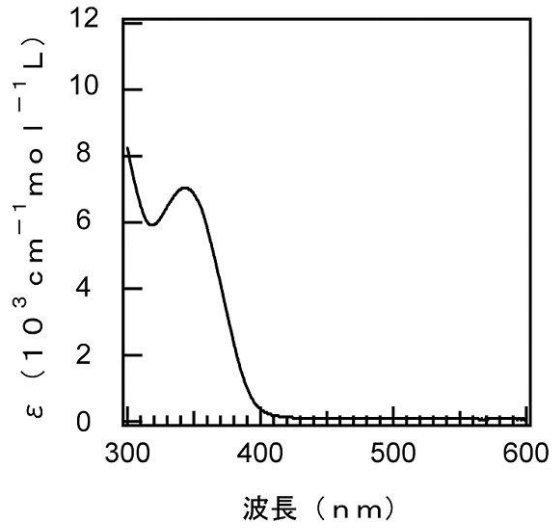
【 図 2 4 】



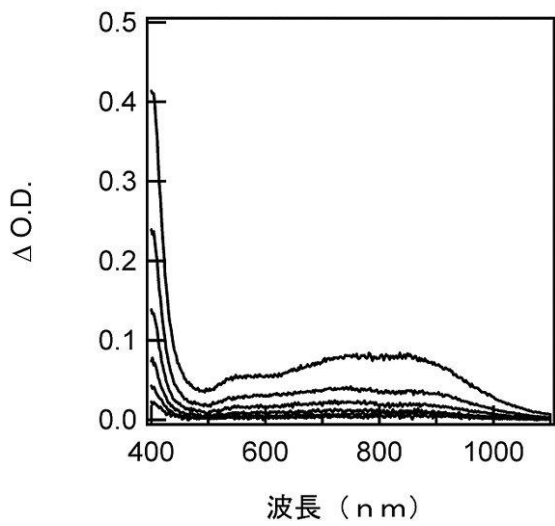
【 図 2 5 】



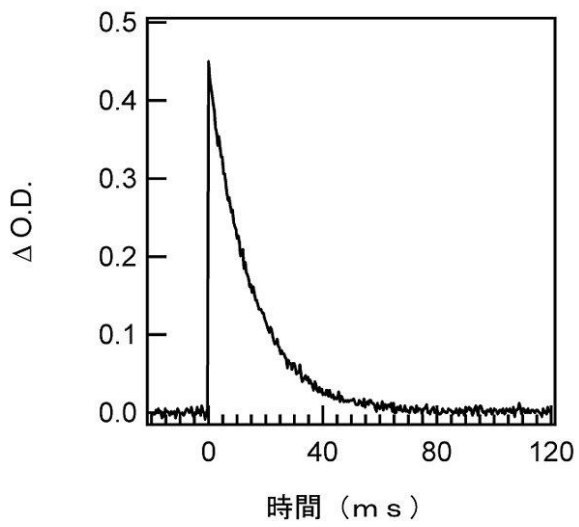
【 図 2 6 】



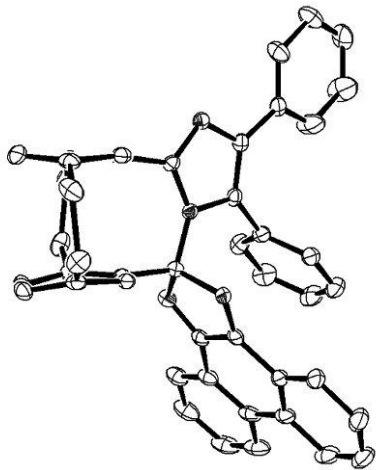
【 図 2 7 】



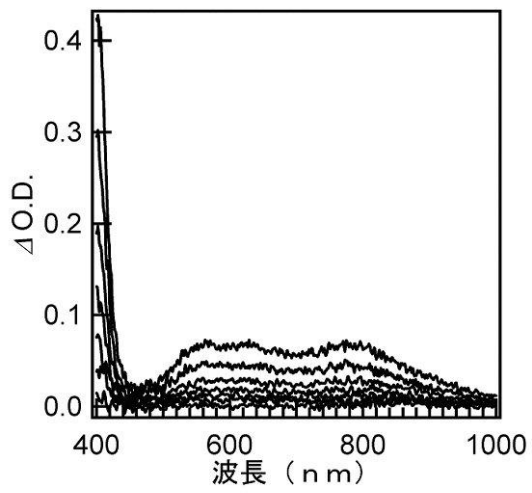
【 図 2 8 】



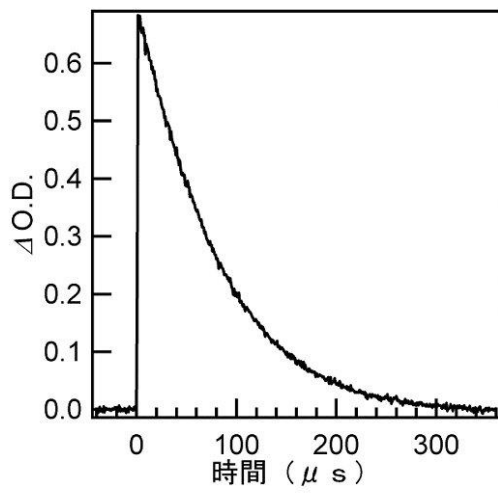
【 図 2 9 】



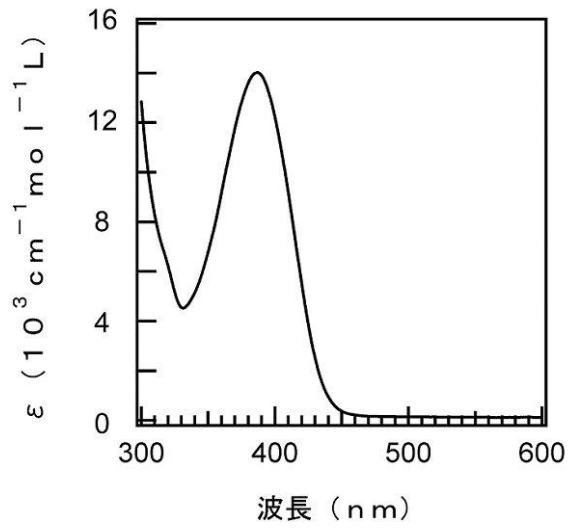
【 図 3 0 】



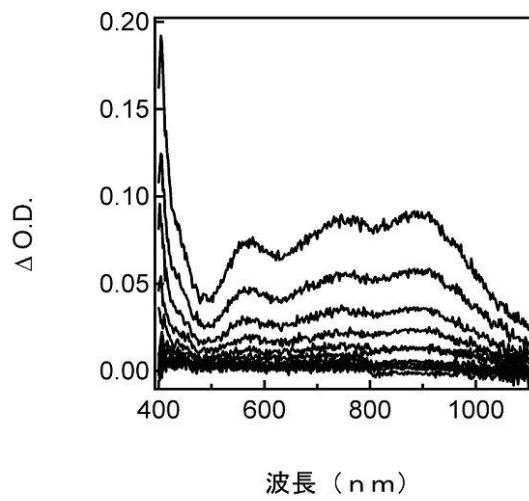
【 図 3 1 】



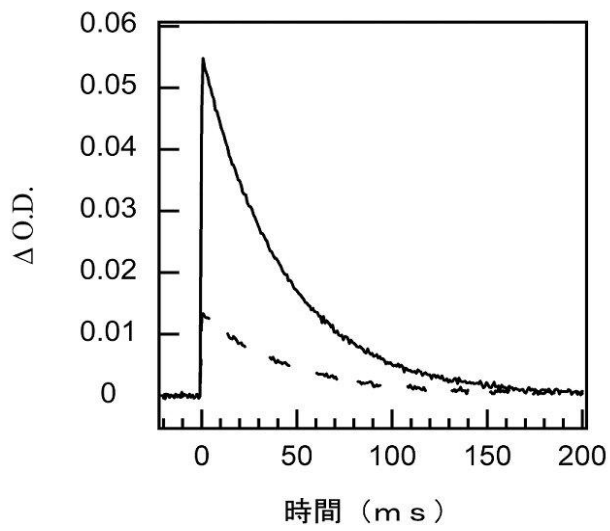
【 図 3 2 】



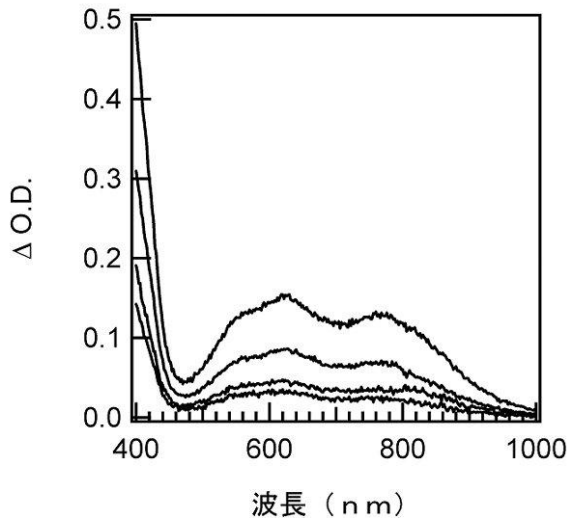
【 図 3 3 】



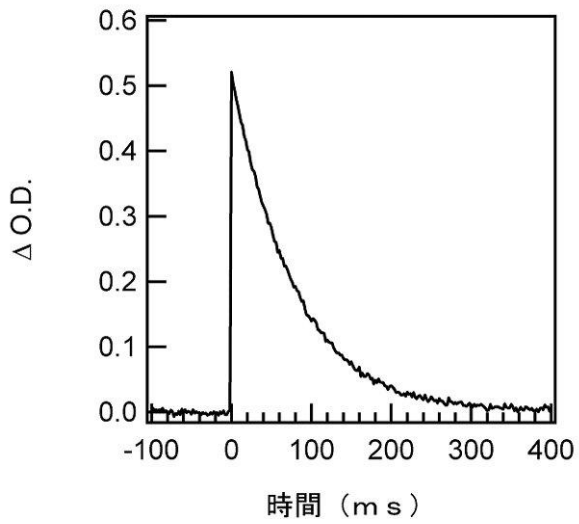
【 図 3 4 】



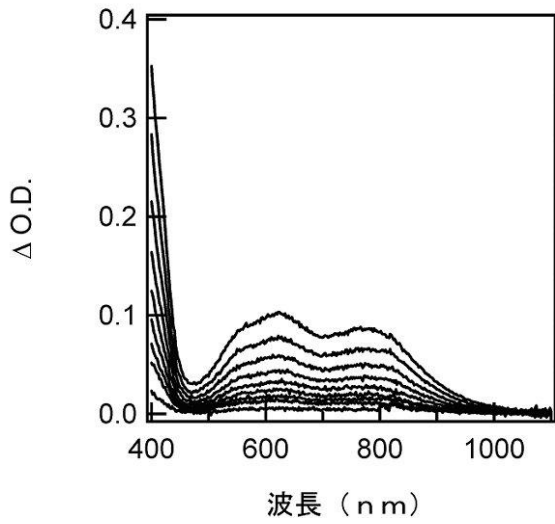
【 図 3 5 】



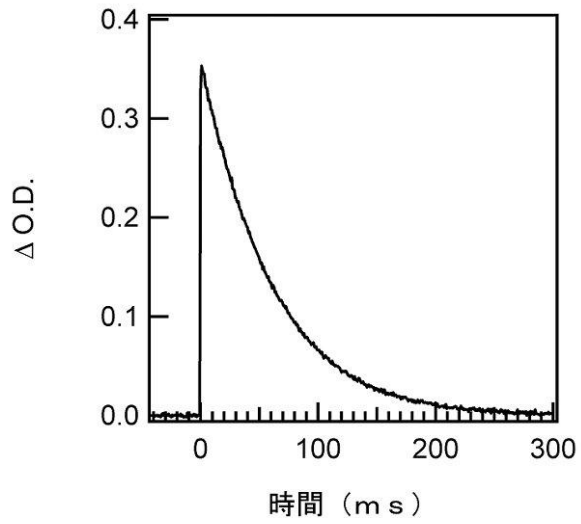
【 図 3 6 】



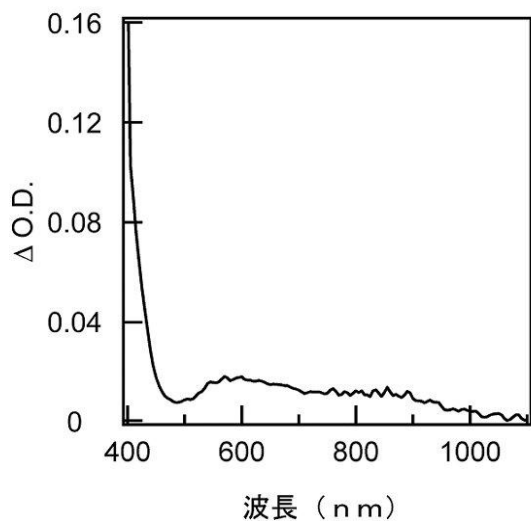
【 図 3 7 】



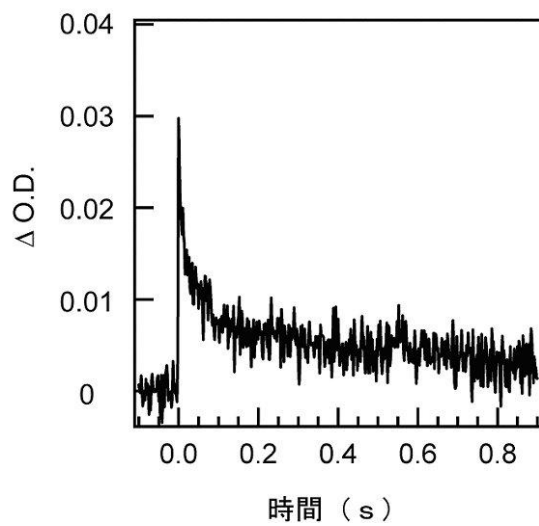
【 図 3 8 】



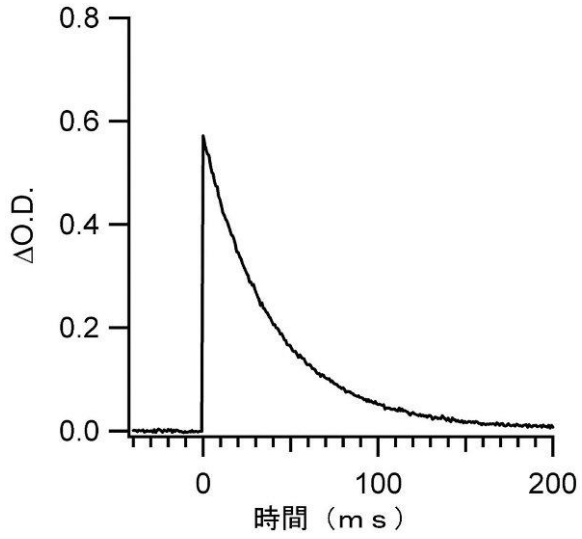
【 図 3 9 】



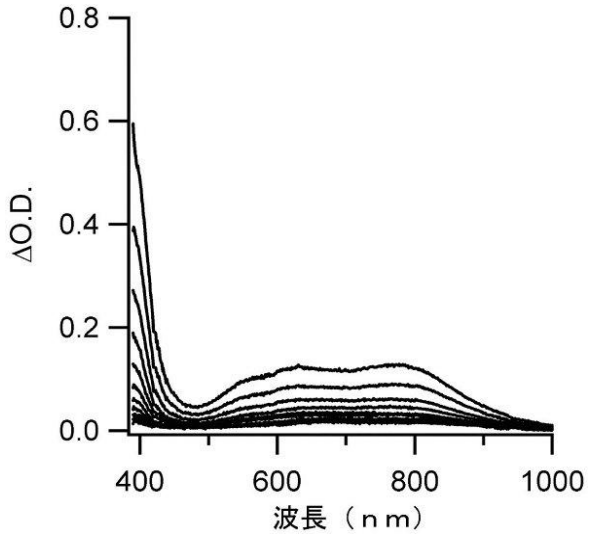
【 図 4 0 】



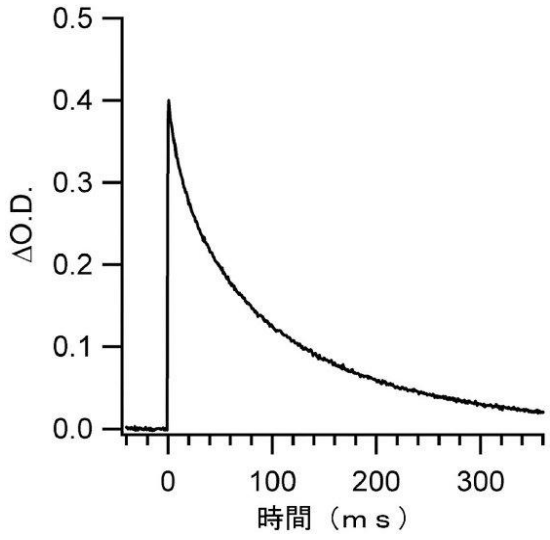
【図 4 1】



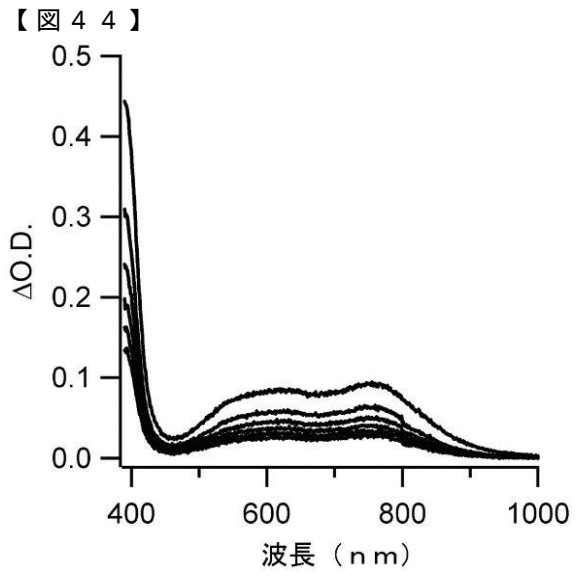
【図 4 2】



【図 4 3】







## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2009-195905(P2009-195905)

(32)優先日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 社団法人 日本化学会発行 第24回化学反応討論会講演要旨集 1P24 パラシクロファン骨格を有するラジカル散逸抑制型HABIの合成と光化学反応 2008年6月1日発行

特許法第30条第1項適用 光化学協会発行 2008年光化学討論会講演要旨集 1B03 パラシクロファン骨格を有する散逸抑制型HABIの合成とフォトクロミック特性 2008年9月11日発行

特許法第30条第1項適用 分子科学会主催 第2回分子化学討論会講演要旨集 1B14 パラシクロファン骨格を有するラジカル散逸抑制型HABIの合成とフォトクロミック特性 2008年9月24日発表

特許法第30条第1項適用 立教大学理学部 入江正浩発行 第2回公開シンポジウム講演要旨集 0-3 高速フォトクロミズム 2008年9月22日発行

特許法第30条第1項適用 社団法人 日本化学会主催 日本化学会第89春季年会(2009) 講演予稿集 I 1 L 1 - 08 A パラシクロファン骨格を有する高速フォトクロミックHABI誘導体 2009年3月13日発行

特許法第30条第1項適用 社団法人 日本化学会主催 日本化学会第89春季年会(2009) 講演予稿集 I 1 L 1 - 09 A 複数のフォトクロミック部位を有する高速フォトクロミックHABI誘導体 2009年3月13日発行

## 早期審査対象出願

(72)発明者 加藤 大輔  
宮城県黒川郡大和町鶴巣鳥屋字井戸田53番地2号

(72)発明者 木本 篤志  
兵庫県明石市東人丸町1-53

審査官 植原 克典

(56)参考文献 特開2007-084828(JP,A)

岸本雄太ら, パラシクロファン骨格を有するラジカル散逸抑制型HABIの合成と光化学反応, 第24回化学反応討論会講演要旨集, 2008年6月1日, ポスター1P24

岸本雄太ら, パラシクロファン骨格を有する散逸抑制型HABIの合成とフォトクロミック特性, 2008年光化学討論会講演要旨集, 2008年9月11日, ポスター1B03

岸本雄太ら, パラシクロファン骨格を有するラジカル散逸抑制型HABIの合成とフォトクロミック特性, 第2回分子科学討論会, 2008年7月9日, ポスター1B14

阿部二郎, 高速フォトクロミズム, フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出 第2回公開シンポジウム講演要旨集, 2008年9月22日, ポスターO-3

岸本雄太ら, パラシクロファン骨格を有する高速フォトクロミックHABI誘導体、複数のフォトクロミック部位を有する高, 日本化学会第89春季年会(2009), 2009年3月13日, ポスター1L1-08、1L1-09

Schneiders Peter et al., Synthesis of 4,4',5,5'-tetrasubstituted di-2-imidazolyl derivatives, starting materials for the synt, *Chemische Berichte*, 1973年, 106(7), pp.2415-2417

Pryanichnikova, M. K. et al., Free radicals. XXV. Triarylimidazolyl radicals containing triple bonds in the side chain, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1997年, 33(9), pp.1311-1314

Chauveau, Edouard et al., Microwave-assisted polymerization process: A way to design new, high molecular weight poly(arylimida, *Polymer*, 2008年, 49(24), pp.5209-5214

Fujita, Kana et al. , Photochromism of a radical diffusion-inhibited hexaarylbiimidazole derivative with intense coloration, Organic Letters, 2008年, 10(14), pp.3105-3108

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07D 233/58

C07F 7/10

C09K 9/02

G03C 1/73

CA/REGISTRY(STN)