

高速フォトクロミズム

Fast Photochromism

青山学院大学理工学部 阿部二郎

School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University
Jiro ABE

We have developed a new class of radical diffusion-inhibited HABIs with markedly improved photochromic performance in coloration and decoloration rates as well as greater optical density in the colored state. 1,8-TPID-naphthalene cleaves photochemically into 1,8-bisTPIR-naphthalene, and the solution changes from colorless to green. Unlike conventional HABI derivatives, the photoinduced radical pair in 1,8-bisTPIR-naphthalene cannot diffuse into the medium to yield free radicals. A kinetic study of the thermal back-reaction from the diradical to the dimerized product showed that the reaction obeys first-order kinetics with a 730 ms half-lifetime at 298 K in benzene. The thermal bleaching rate ($\tau_{1/2} = 179$ ms at 298 K in benzene) of the colored species of 1,8-NDPI-TPI-naphthalene is drastically accelerated compared to that of 1,8-bisTPIR-naphthalene. The fast fading kinetics makes it possible to change the color of solution only where UV light is irradiated, because the diffusion rate of colored species is slower than the decoloration rate at room temperature.

1. はじめに

ヘキサアリアルビスイミダゾール (HABI) は1960年に、お茶の水女子大学の林太郎、前田候子らが化学発光の研究中に偶然発見した純国産のラジカル解離型フォトクロミック化合物であり、特異な光発色機能は、当時、世界的に注目され多くの研究が行われた¹⁾。淡黄色のHABIは溶液・結晶の何れの状態においても紫外光照射により、二つのイミダゾール環を結ぶC-N結合が均等解裂し、発色体である赤紫色のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) を生成するフォトクロミズムを示す。TPIRからHABIへの戻り反応は熱反応であり、光照射により促進されることはないので、ジアリールエテンのようなP型ではなく、典型的なT型フォトクロミック分子といえる。紫外光照射により生成したTPIRはフリーラジカルとして媒体中に散逸してしまうが、低温凍結溶液、結晶、あるいは高分子中に希釈されたHABIに紫外光照射すると、空間的に無秩序に配向した三重項状態のESRスペクトルを示すことから、ラジカル対の拡散が抑制された反応場では、ラジカル対を形成することが知られている。低温下でHABIの結晶に紫外光を照射することで生成するラジカル対の分子構造は単結晶X線構造解析によって明らかにされている^{2,3)}。

また、フェムト秒過渡吸収分光測定からHABIは他のフォトクロミック化合物では類を見ない超高速発色反応を示し、光励起後80 fsの時定数で発色体を生

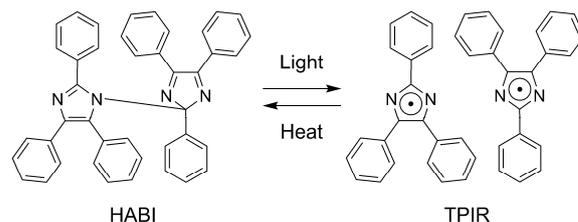


Fig. 1 Photochromism of HABI.

成することが明らかにされている⁴⁾。このような超高速光反応は、消色体の励起状態が結合解離反応に特有な活性化エネルギー障壁の存在しない単調減少型ポテンシャルエネルギー曲面で特徴付けられることを示唆しており、2 Kという極低温下の凍結溶液や結晶でも発色反応を示す。すなわち、温度環境の影響を全く受けない光応答分子システムの信号入力ユニットとして機能させることができる。また、TPIRの二量化反応の活性化エネルギーをさらに小さいものとすることができれば、ラジカル再結合過程である消色反応も高速化され、光照射時のみ発色し、光照射を停止すると速やかに消色する「高速フォトクロミック分子」の創製が可能となる。本稿では、われわれが、実用的なフォトクロミック分子の開発を目指して取り組んできた研究戦略について概略を紹介し、高速フォトクロミック分子の将来展望について述べる。

2. ラジカル散逸抑制型高速発消色HABI

われわれは発色体であるTPIRの散逸を抑制し、高速フォトクロミズムを実現することを目的として、Fig. 2に示す新規HABI誘導体1,8-TPID-naphthaleneを開発した⁵⁾。1,8-TPID-naphthaleneは紫外光照射により無色から緑色に発色するフォトクロミズムを示す。単結晶X線構造解析によって得られた分子構造をFig. 3(a)に示す。従来のHABI誘導体と同様に、二つのイミダゾール環の間にはC-N結合 (1.494 Å) が形成されている。このラジカル散逸抑制型HABIでは、二つのTPIRをナフタレンの1位と8位に配することで、TPIRの媒体中への散逸を抑制し、ラジカル再結合反応の迅速化と繰り返し特性の向上を図っている。HABIから生成するTPIRは散逸ラジカルとして媒体中に拡散し、半減期がラジカル濃度に依存する二次反応でラジカル二量化反応が進行するのに対して、1,8-TPID-naphthaleneの発色体である1,8-bisTPIR-naphthaleneのラジカル二量化反応は一次反応に従う。Fig. 4には253 Kで紫外光照射後に生成する1,8-bisTPIR-naphthaleneの時間分解吸収スペクトルを示す。従来のラジカル散逸型HABIと比較して、消色反応速度は大幅に増大し、室温ベンゼン溶液における半減期を730 msに短縮することができた。また、ベンゼン中の消色反応の速度論的考察から、活性化エンタルピー ΔH^\ddagger と活性化エントロピー ΔS^\ddagger は、それぞれ44.5 kJ·mol⁻¹、-96.2 J·K⁻¹·mol⁻¹と求まった⁶⁾。

一方、ナフタレンの1位と8位にそれぞれ異なる種類の芳香環を導入することは、異なる電子状態を有する2種類のTPIRからなるイミダゾールヘテロ二量体の生成を意味する⁷⁾。従来のラジカル散逸型HABIでは、イミダゾールヘテロ二量体の光解離反応によってホモ二量体との混合物になってしまうが、Fig. 2およびFig. 3(b)に示す1,8-NDPI-TPI-naphthaleneではフォトクロミック反応を繰り返してもヘテロ二量体が維持されることになる。さらに、それぞれのラジカルが異なる波長領域の光を吸収するヘテロ二量体を構築することで、発色体の吸収帯をコントロールして様々な色の発色状態を実現することが可能となる。Fig. 5に紫外光照射後の時間分解吸収スペクトルを示す。400 nmから1000 nmに及ぶ幅広い吸収帯を有するが、530 nm付近の吸光度が若干小さい

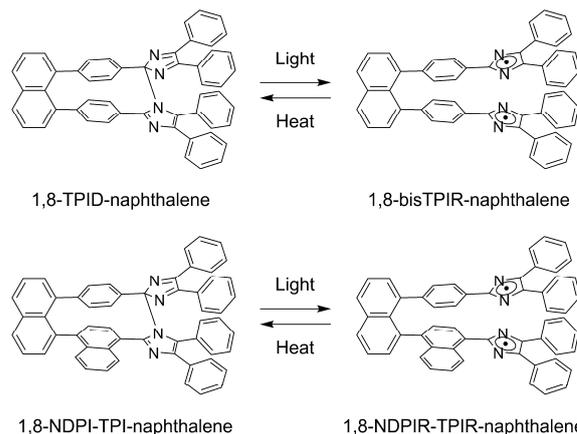


Fig. 2 Photochromism of 1,8-TPID-naphthalene and 1,8-NDPI-TPI-naphthalene.

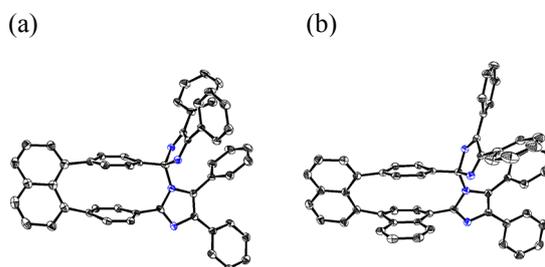


Fig. 3 Crystal structures of (a)1,8-TPID-naphthalene (b)1,8-NDPI-TPI-naphthalene with thermal ellipsoids (50 % probability).

めに、この領域の光の透過性が高くなり発色状態は緑色に見える。Fig. 5には室温ベンゼン溶液のレーザーフォトリシス測定 (励起光波長: 355 nm、パルス幅: 5 ns) によって得られた発色体の吸光度減衰過程を示す。1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneの消色反応速度は、1,8-bisTPIR-naphthaleneと比較して大幅に増大し、室温トルエン溶液および室温ベンゼン溶液における半減期は、それぞれ260 ms、179 msに短縮された。これは、1,8-bisTPIR-naphthaleneと比較して、1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneの構造的な自由度が小さいことに起因していると考えている。1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneベンゼン溶液の消色反応の ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、それぞれ50.6 kJ·mol⁻¹、-63.9 J·K⁻¹·mol⁻¹と求まった。1,8-bisTPIR-naphthaleneと比較して ΔS^\ddagger は約66%に減少しており、これが活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger (= ΔH^\ddagger - T ΔS^\ddagger) の減少を招いていることがわかった。実際、1,8-bisTPIR-naphthaleneの室温での消色反応の ΔG^\ddagger が73.2 kJ·mol⁻¹であるのに対して1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneでは69.6 kJ·mol⁻¹である。すなわち、1,8-bisTPIR-naphthaleneの方が小さな ΔH^\ddagger を有して

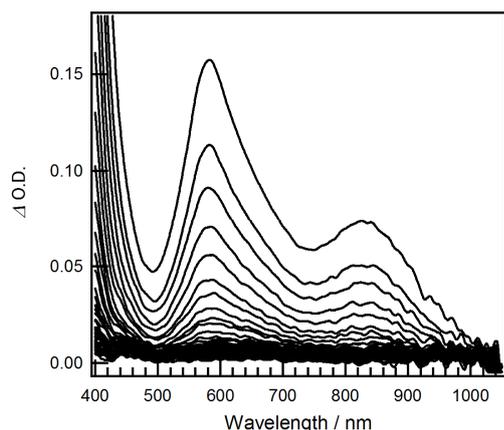


Fig. 4 Transient vis-NIR absorption spectra of 1,8-TPID-naphthalene in degassed toluene solution (1.1×10^{-4} M) at 253 K after irradiation with 365 nm of UV light in a well stirred quartz cell (light-path length: 10 mm). Each of the spectra was recorded at 5 sec intervals.

いるにも関わらず、エントロピー項を考慮した ΔG^\ddagger では、1,8-NDPIR-TPIR-naphthaleneの方が小さな値になり、消色反応速度が増大していることがわかった。このように、ラジカル散逸抑制型HABIの消色反応はエントロピー項の影響を強く受けるという点においても興味深い反応系である。

これまでも、高速な熱消色反応を示すいくつかのフォトクロミック分子が報告されている。最近では室温アセトニトリル溶液中の発色体の半減期が22 nsという超高速消色反応を示すオキサジン誘導体が報告されているが⁸⁾、発色体の寿命がここまで短い場合には、光定常状態において発色体が十分に蓄積されず発色を目視で確認することは困難である。また、河合らは20°Cのメタノール溶液中の発色体の半減期が5.4 sの4,5-dithienyl thiazoleを報告している⁹⁾。

高速フォトクロミック反応を示す化合物はフォトクロミックレンズに応用され、実際に調光サングラスとして市場化されている。代表的なものとして米国を代表するガラスメーカーであるPPG Industries社と世界最大の眼鏡レンズメーカーEssilor International社(仏)の合弁会社であるTransitions Optical社が市場化したTransitionsプラスチックレンズが有名である。ここで使われているフォトクロミック分子の多くはNaphthopyran誘導体であり¹⁰⁾、発色状態から完全に無色に戻るまでには室温で数分程度の時間を要し、注意書きには次のような記載が

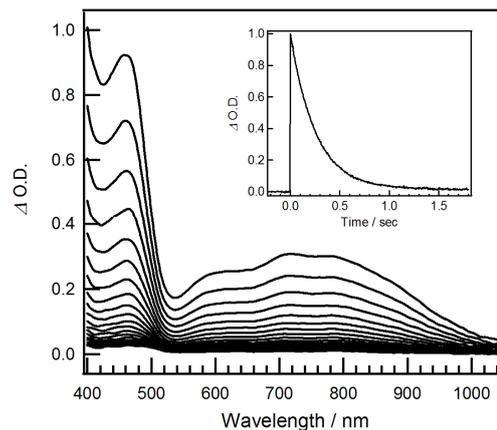


Fig. 5 Transient vis-NIR absorption spectra of 1,8-NDPI-TPI-naphthalene in degassed toluene solution (1.2×10^{-4} M) at 253 K after irradiation with 365 nm of UV light in a well stirred quartz cell (light-path length: 10 mm). Each of the spectra was recorded at 3 sec intervals over a 1min period. Inset is a decay profile of the colored species generated from 1,8-NDPI-TPI-naphthalene monitored at 450 nm in degassed benzene solution (9.2×10^{-5} M) at 298 K.

なされている場合が多い。「濃くなった状態から淡く戻るまで時間がかかります。バイクや車の場合、トンネル内や屋内の駐車場などの暗い場所や、夕暮れ時の運転には不相当であり、場合によっては大変危険です。装着環境(気温・天候・紫外線量)の条件の違いによって、濃度変化および色調変化が異なります。」すなわち、現在製品として販売されているフォトクロミックレンズは、発色状態から消色するまでに時間を要し、急に暗い環境に移動した場合には視界が悪くなり危険であるという致命的ともいえる欠点を抱えている。さらに、発色濃度や消色速度が気温の影響を強く受けることも問題である。冬の外気温と真夏の猛暑日では30°C程度の温度差があるが、低温下では消色速度が遅くなることで光定常状態の発色濃度が高くなる一方で、高温下では逆に低い発色濃度しか得られない。市販されているフォトクロミックレンズは、白銀のゲレンデでは発色濃度は高いものの、木陰に入ってもなかなか消色せず、逆に35°Cを超す真夏の猛暑日には、消色速度は速いものの、所詮は薄くしか発色しない。すなわち、発色濃度を高くすることと、消色速度を速くすることは互いにトレード・オフの関係になっており、両者をともに満足する高速フォトクロミック分子を作り出すことは困難であると考えられてきた。しかし、

1,8-NDPI-TPI-naphthaleneの溶液にUV-LEDの365 nmの紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを観測することができる¹¹⁻¹³⁾。その理由としては、高速フォトクロミック分子に要求される理想的な光反応量子収率と消色反応速度が実現されていることがあげられる。1,8-NDPI-TPI-naphthaleneの励起状態は前期解離型ポテンシャルで特徴付けられることより、ほぼ1に近い光反応量子収率を有するものと考えられる。さらに、発色体の半減期が数百msという適度な速さであるために、光定常状態では適量の発色体が生成して鮮やかに発色することに加えて、光を遮ると瞬時に消色する理想的な高速フォトクロミズムを示す。このように、高い発色濃度と高速な消色反応速度を併せ持つ高速フォトクロミック分子はこれまでに類を見ず、これまでのT型フォトクロミック分子の概念を覆すものである。

3. おわりに

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

関して検討を重ねていかなければならないが、フォトクロミックレンズやスマートウインドウに代表される色調変化を利用した光機能性分子として実用材料に供されることを願っている。

本稿で紹介した研究成果は日本大学・岩堀史靖講師、横浜国立大学・菊地あづさ特別研究教員、及び青山学院大学大学院生の加藤大輔君、波多野さや佳さん、藤田華奈さんが実験を推進したものである。また共同研究者の大阪大学・宮坂博教授、長澤裕准教授、石橋千英博士に深く感謝いたします。本研究は文部科学省科学研究費特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」により行われたものであり、助成に深く感謝致します。

参考文献

- 1) T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960).
- 2) M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8106 (1999).
- 3) J. Abe, T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M. M. Matsushita, T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 580 (2001).
- 4) Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 228 (2007).
- 5) F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 857 (2007).
- 6) S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6098 (2008).
- 7) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105 (2008).
- 8) M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo, *Org. Lett.*, **7**, 1109 (2005).
- 9) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Kawai, *Chem. Mater.*, **19**, 3479 (2007).
- 10) S. Jockusch, N. J. Turro, F. R. Blackburn, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9236 (2002).
- 11) Supporting information of Ref. 7.
- 12) *Nature*, **454**, 4 (2008).
- 13) *C&EN*, **86**, 24 (2008).