

ビスペリレン架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズム

(青学大理工) ○森山 夏帆・武藤 克也・阿部 二朗

Photochromism of Bisperylenyl-Bridged Imidazole Dimer (*Dept. Chem., Sch. Sci. Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Natsuho Moriyama, Katsuya Mutoh, Jiro Abe

Biaryl-bridged imidazole dimer (ImD) is a negative-photochromic molecule in which a stable-colored isomer photoisomerizes to a thermally metastable colorless isomer upon visible light irradiation. Investigations of the effect of the bridging unit on the photochromic properties of biaryl-bridged ImD are of particular importance since the thermal back reaction speed and the absorption spectrum of the stable-colored isomer greatly depend on the nature of the bridging unit. In this study, we have developed bisperylenyl-bridged ImD and investigated its photochemical properties. The absorption spectrum of the colored isomer of bisperylenyl-bridged ImD is red-shifted compared with the reported binaphthyl-bridged ImD. Moreover, the colored isomer shows negative photochromism in response to near-infrared light. The visible light or near-infrared light irradiation to the colored isomer leads to the formation of the stable non-photochromic isomer besides the metastable photochromic isomer. The thermally stable non-photochromic isomer was presumed to have a unique eight-membered ring structure from the infrared absorption spectra, HPLC analysis, and TDDFT calculations

Keywords : *Negative photochromism; Imidazole dimer; Visible-light response*

われわれは、二つのイミダゾール環をビナフチル基で架橋したビナフチル架橋型イミダゾール二量体が逆フォトクロミズムを示すことを見いだした¹⁻⁵⁾。ビアリール架橋型イミダゾール二量体では、熱戻り反応速度や吸収スペクトルが架橋部位のアリール基の種類に依存するため、合目的な分子設計を行うためにはアリール基の検討が重要となる。本研究では、ビスペリレンを架橋部位として用いたビスペリレン架橋型イミダゾール二量体を開発し、可視光応答特性の評価を行った。ビスペリレンを架橋部位に用いたことで、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体と比較して、着色体の吸収スペクトルが長波長化し、近赤外光に応答することが確認された。さらに、この着色体に可視光照射すると、フォトクロミズムを示す準安定異性体に加えて、フォトクロミズムを示さない熱安定異性体を生成することが確認された。この熱安定異性体は、赤外線吸収スペクトル、HPLC 解析、TDDFT 計算から、二つのイミダゾール環から形成される特異な8員環構造を含む構造異性体であることが示唆された。このように、ビスペリレン架橋型イミダゾール二量体は、従来のビナフチル架橋型イミダゾール二量体とは異なるフォトクロミズムを示すことがわかった。

- 1) S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164.
- 2) T. Yamaguchi, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 134.
- 3) T. Yamaguchi, M. F. Hilbers, P. P. Reinders, Y. Kobayashi, A. M. Brouwer, J. Abe, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1375.
- 4) K. Mutoh, N. Miyashita, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5650.
- 5) A. Kometani, Y. Inagaki, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7995.