

嵩高い置換基を導入したトリフェニルイミダゾリルラジカルの反応とその温度依存性

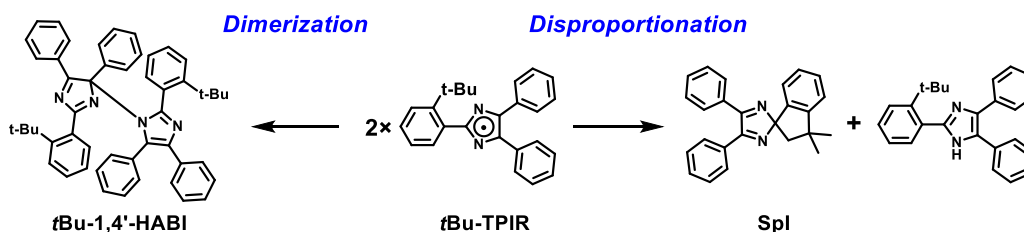
(広島大院理) ○岡本 和賢・波多野 さや佳・安倍 学

Reaction Behavior and Temperature Dependence of TPI Radical With Bulky Substituent
(Graduate School of Science, Hiroshima University) ○Kazunori Okamoto, Sayaka Hatano, Manabu Abe

The triphenylimidazolyl radical (**TPIR**) is a radical species that is generated by irradiation of the photochromic molecule hexaarylbiiimidazole (**HABI**) and thermally returns to the original **HABI**¹⁾. It was reported that the **TPIR** derivative with a bulky *t*Bu group at the *o*-position of the phenyl group (***t*Bu-TPIR**) does not undergo dimerization but it reacts with O₂²⁾. The result suggests that the steric effect greatly affects the reactivity of **TPIR**. Recently, we found that the ***t*Bu-TPIR** undergoes a radical disproportionation reaction to form **SpI**. Alternatively, the dimerization reaction occurs to generate ***t*Bu-1,4'-HABI** at r.t. Furthermore, the equilibrium between ***t*Bu-HABI** isomers and ***t*Bu-TPIR** was found at around 200 K. In this presentation, we report on the temperature effect on the reactivity of ***t*Bu-TPIR**.

Keywords: Photoreaction; Photochromism; Triphenylimidazolyl Radical; Radical Reaction; Hydrogen Transfer

トリフェニルイミダゾリルラジカル (**TPIR**) は、フォトクロミック分子であるヘキサアールビイミダゾール (**HABI**) への光照射によって生成するラジカル種であり、熱的に二量化反応が起こって元の **HABI** へと戻る¹⁾。一方、フェニル基の *o* 位に嵩高い置換基である *t*Bu 基を導入した ***t*Bu-TPIR** は、二量化反応ではなく、酸素との反応が報告されており²⁾、置換基による立体効果が **TPIR** の反応性に大きく関与していることが示唆される。今回我々は、***t*Bu-TPIR** がトルエン溶液中、室温・窒素条件下では、*t*Bu 基のラジカル不均化反応と二量化反応が起こり、スピロ炭素を有する **SpI** および一般的な **1,2'-HABI** とは異なる結合様式を有する ***t*Bu-1,4'-HABI** がそれぞれ生成することを明らかにした。また 200 K 付近では、***t*Bu-TPIR** と複数の ***t*Bu-HABI** 異性体間に平衡状態が存在することを見出した。本発表では、***t*Bu-TPIR** の反応挙動に及ぼす立体効果と温度効果について報告する。



- 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 2057. 2) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 7848.