

ホトクロミック置換ビスロフィンの合成

安田 伍朗・井上 真一・堀 卓也

Syntheses of Photochromic Substituted Bislophines

Goro YASUDA, Sinichi INOUE and Takuya HORI

Four new photochromic compounds were obtained on ferricyanide oxidation of substituted 4,4'-bis (4,5-diphenylimidazol-2-yl) diphenyl. Their photochromic properties were examined.

1. 緒言

ホトクロミックな現象が報告されたのは、1876年、ジニトロエタンのカリウム塩が赤色から無色へ、可逆的に変化するものが最初とされる。その後、1899年には Marckwald がテトラクロロ- α -ケトジヒドロナフタレンの無色から赤紫色への可逆変化を報告している。

今世紀に入り染料合成の隆盛とともに数多くの報告がなされた。この可逆的な光異性化は、ラジカル解離、イオン解離、シストランス異性化、水素移動、環化などの機構で起り、それぞれについて、種々の化合物が知られている。前回報告したシドノンと同様に、ロフィン(1)の酸化生成物にホトクロミズムがあり、酸化生成物の構造についても、ロフィンが二量化した三種の異性体が、ロフィルラジカル(2)を経て相互に変換するとされている¹⁾。

一方、1,4-ジ(ペンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン²⁾(3)、1,4-ビス(4,5-ジフェニルイミダゾール-2-イル)ベンゼン(4)、の酸化生成物について、そのホトクロミズムが調べられている。他にイミダゾール環が2つある化合物の酸化については行われていない。そこで、ロフィンの倍分子量を持つ、4,4'-ビス(4,5-ジフェニルイミダゾール-2-イル)ビフェニル(I)(慣用名としてビスロフィンと呼ぶ)を合成し、その酸化生成物(II)のホトクロミズムについて検討した。

2. 実験

2,1 4,4'-ビス(4,5-ジフェニルイミダゾール-2-イル)ビフェニル(Ia)の合成
ベンジル1.05g(5 mmol)、4,4'-ジホルミルビフェニル0.525g(2.5mmol)、酢酸アンモニウム6gを氷酢酸100mlに溶かし、油浴(120°C)で、2時間、加熱攪拌還流し、冷却後、500mlの水水中にあげ、折出物を濾過し、風乾後目的物を得た。収量1.42g(96%)融点335—340°C(366°C⁴⁾)。

置換体(Ib~Id)については置換ベンジルより表Iの結果を得た。

2,2 ビスロフィン(Ia)の酸化

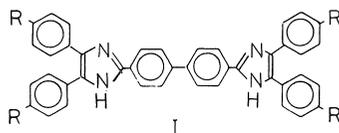
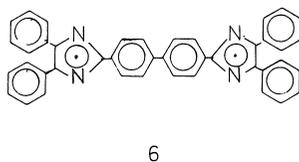
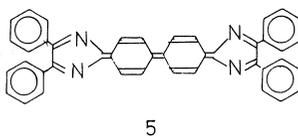
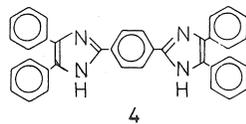
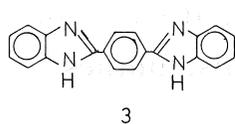
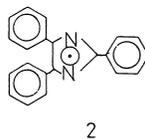
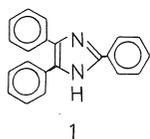
水酸化カリウム14gを含む95%エタノール10ml中の、ビスロフィン(Ia)1g(1.7mmol)に5~10°Cで攪拌しながら、3時間かけて、1%フェリシアン化カリウム水溶液450mlを滴下させる。滴下後さらに1時間攪拌して、折出した固体を濾過する。なお反応中および濾過までは光のあたらないよう注意して行う。

置換体(Ib~Id)についても同様に行い、表IIの結果を得た。

3. 結果および考察

ビスロフィンの合成はB. KRIEG⁴⁾らの方法にしたがって行った。(I)のirでは、3050~3000cm⁻¹に芳香環の ν_{C-H} 吸収を、1600cm⁻¹にイミダゾール環の ν_{C-N} 吸収を、いずれも示す。pnmrでは、 δ 8.53—7.87(Ia)8.43—7.77(Ib)8.43—7.80(Ic)8.17—7.83(Id)にビフェニル環の吸収を、 δ 7.73—7.33(Ia)7.67—7.10(Ib)7.70—6.83(Ic)7.77—7.47(Id)にフェニル環の吸収を、またIbのメチルは δ 2.40に、Icのメトキンは δ 3.80に一重線で吸収を示す。

ビスロフィンのフェリシアン化カリによる酸化は、暗所で行った。最初滴下したフェリシアン化カリウムの滴下液のまわりが、暗緑色に着色するが、攪拌すると消



R : a = H, b = CH₃, c = CH₃O, d = Cl

表 I ビスロフィン

| Compd. | Yield (%) | m.p. (°C) | Shape |
|--------|-----------|-----------|---------------|
| Ia | 96 | 335-340 | Yellow powder |
| Ib | 92 | 163-167 | Yellow powder |
| Ic | 78 | 106-110 | Yellow powder |
| Id | 89 | 134-137 | Yellow powder |

表 II ビスロフィン酸化物

| Compd. | Yield (%) | m.p. (°C) | Shape |
|--------|-----------|-----------|---------------------|
| IIa | 84 | 196-199 | Dark green powder |
| IIb | 90 | 198-202 | Green powder |
| IIc | 50 | 171-175 | Green powder |
| IIId | 67 | 156-159 | Yellow green powder |

える。1,4-ビス(4,5-ジフェニルイミダゾル-2-イル)ベンゼン(4)の場合、キノイド構造を持つ化合物は青に、緑の溶液はラジカルの色であると報告されているので、暗緑色に着色するのは図の(5)または(6)が生じたと考えられる。

酸化生成物をジクロロメタンに溶かして、光照射すると、すべて変色する。メトキシ置換体(II c)の変化が顕著で、溶媒を加えた時点では、不透明な暗緑色であるが、他に比べてすばやく透明な黄色溶液となる。塩素置換体(II d)は無置換体(II a)に近い緑色から淡緑色に変化する。メチル置換体(II b)は茶色が少しくなる程度で変化は少ない。これらはすべて暗所に放置すると、もとにもどることよりホトクロミックな化合物であった。TLCで数スポットが現れるため、二量体等の混合物と考

えられる。これらの分離と構造、クロミズムの関係は別に述べる。

4. 文 献

- 1) T. GOTO, H. TANINO, and T. KONDO: *Chem. Letters*, **1980** 431
- 2) N. J. COVILLE and E. W. NEUSE: *J. Org. Chem.* **42** 3485 (1977)
- 3) Y. SAKAINO, H. KAKISAWA, T. KUSUMI and K. MAEDA: *J. Org. Chem.*, **44** 1241 (1979)
- 4) Y. SAKAINO: *J. Chem. Soc.*, Perkin I **1983** 1063
- 5) B. KREG and G. MANECKE: *Z. Naturforsch.*, **22b** 132 (1967)

(受理 昭和60年1月30日)