

氏名・(本籍)	まえ だ こう こ 前 田 侯 子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 8 5 号
学位授与年月日	昭和40年9月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和28年3月 お茶の水女子大学理学部卒業
学位論文題目	The mechanism of Photochromism, Thermochromism and Piezochromism of Hexaaryl-biisimidazolyl. (ヘキサアリアル-ビイソイミダゾリルのフォト クロミズム, サーモクロミズムおよびピエゾク ロミズムの機構)
論文審査委員	(主査) 教授 北 原 喜 男      教授 野 副 鉄 男 教授 小 泉 正 夫 教授 伊 東 椒

## 論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 フォトクロミズムを示すヘキサアリアル-ビイソイミダゾリルの合成
- 第3章 ヘキサアリアル-ビイソイミダゾリルのフォトクロミズム
- 第4章 ヘキサアリアル-ビイソイミダゾリル (溶液) のフォトクロミズムの機構の吸光度による速度論的研究
- 第5章 フォトクロミズムの機構のESRによる速度論的研究
- 第6章 ヘキサフェニル-ビイソイミダゾリルのサーモクロミズムの機構
- 第7章 ヘキサアリアル-ビイソイミダゾリルのピエゾクロミズムの機構

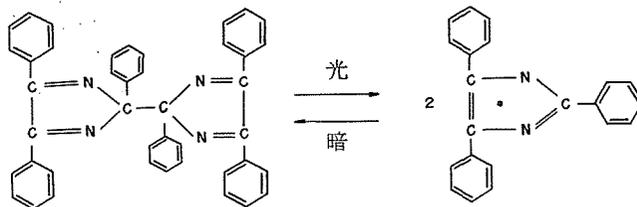
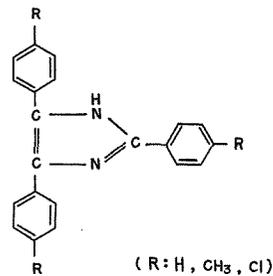
# 論文内容要旨

## 第1章 序 論

多くの化合物（その多くは有機化合物）は固体または溶液の状態では光（紫外線またはこれに近い短波長の光）を照射するとき速かに変色し、光の照射をやめるともとの色にかえる。この光による可逆的変色現象をフォトクロミズム（Photochromism）といい、最近新しい物性の一つとして注目をひいている。フォトクロミズムを示す化合物の多くは固体あるいは溶液の状態ではサーモクロミズム（Thermochromism）（温度変化に伴う可逆的変色現象）を示し、またあるものはピエゾクロミズム（Piezochromism）（固体をすりつぶすか、加圧して粉碎することによる可逆的変色現象）を示す。これらの可逆的変色を示す有機化合物の構造は多様である。その変色の機構はアニル類等少数の場合を除いては殆ど解明されていないが、その機構には種々のものがあるようである。著者はロフィンおよび置換ロフィンの化学発光の機構の研究中トリフェニルイミダゾール（ロフィン, Lophine）（ $C_{21}H_{16}N_2$ ）およびフェニル核に置換基を持つ誘導体の酸化によつて、フォトクロミズム、サーモクロミズムおよびピエゾクロミズムを示す新しい型の化合物を得たので、これらの化合物のフォトクロミズム・サーモクロミズムおよびピエゾクロミズムの機構を次のような観点から総合的に研究した。

- 1) フォトクロミズムを示す物質の合成反応の研究
- 2) 紫外、可視および赤外吸収スペクトルの研究
- 3) 電子スピン共鳴吸収の研究
- 4) 分子量による研究
- 5) フォトクロミズムの褪色の吸光度による速度論的研究
- 6) 褪色の電子スピン共鳴吸収による速度論的研究

以上の研究結果からこれらの化合物はヘキサアリル-ビイソイミダゾールであつて、その溶液および固体におけるフォトクロミズム、サーモクロミズムおよびピエゾクロミズムは次に示す式のように光、熱、あるいはすりつぶしによるC-C結合の解離によつて遊離基を生成する、新しい型の機構であることを明らかにすることが出来た。



## 第2章 フォトクロミズムを示すヘキサアリル-ビイソイミダゾールの合成

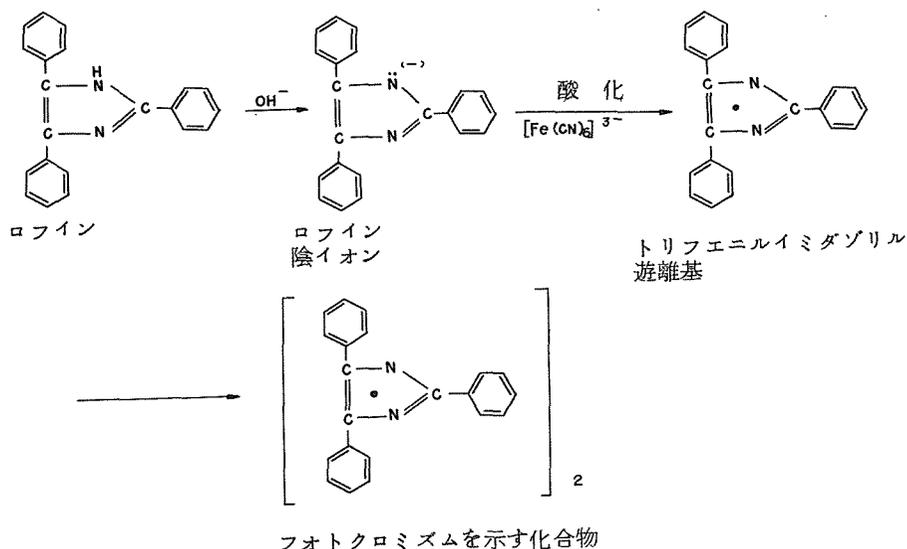
### 2-1) ロフィンおよびその置換体からフォトクロミズムを示す化合物の合成

ロフインの苛性カリ エタノール溶液にフェリシアン化カリウム水溶液を加えて酸化するときまず赤紫色があらわれるが、さらに過剰のフェリシアン化カリウム水溶液を加えると淡い紫色の沈澱が生ずる。この沈澱をベンゼンから再結晶し淡黄色の微結晶 (m. p. 199~200°C) を得た。元素分析および分子量測定の結果から分子式は  $C_{42}H_{30}N_4$  であることを認めたが 2-2 に示すようにその構造はヘキサフェニル-ビソイミダゾリルであることがわかった。臭素、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤によつても同じ化合物が得られ、またロフインのベンゼン溶液を過酸化鉛で酸化することによつても同じ化合物が得られた。

トリ-p-トリルイミダゾール, トリ-p-クロルフェニルイミダゾール, 2-p-クロルフェニル-ジフェニルイミダゾール等の置換ロフインも同様の方法で酸化するとき、それぞれ表1に示すようなフォトクロミズムを示す化合物を得た。

## 2-2) ロフインおよびその置換体から得られるフォトクロミズム等を示す化合物の構造

遊離N-H基をもつロフインはエタノール溶液で吸収極大  $304\text{ m}\mu$  を示すが、苛性カリ-エタノール溶液中の吸収極大は  $324\text{ m}\mu$  で吸収極大の長波長側への移動が認められるのに対し、N-メチルロフイン, N-エチルロフイン等のN-置換ロフインではエタノールおよび苛性カリ-エタノール溶液で吸収極大の移動が認められない。この事実はロフインは苛性カリ-エタノール中では下式のようにロフイン陰イオン  $C_{21}H_{15}N_2$  として存在することを示すもので、N-置換ロフインの場合には酸化によつてフォトクロミズムを示す物質が得られないことを考えあわせるとロフインは下式に示すようにその陰イオンの酸化によつてフォトクロミズムを示す化合物を生ずるものと認められる。またロフインの酸化の際に溶液中に生ずる赤紫色物質はフォトクロミズムを示す化合物が光の照射により生ずる赤紫色遊離基と同じ遊離基であることが吸収スペクトルおよびESR測定の結果確認されたが、この遊離基は容易にエタノール等から水素を引き抜いてロフインに戻ることおよび後述(第4, 第5章)のヘキサフェニル-ビソイミダゾリル溶液のフォトクロミズムの褪色速度の研究等の結果から、この赤紫色遊離基は上記ロフイン陰イオン  $C_{21}H_{15}N_2$  の酸化により生ずるトリフェニルイミダゾリル遊離基  $C_{21}H_{15}N_2\cdot$  であつて、フォトクロミズムを示す化合物  $C_{42}H_{30}N_4$  はトリフェニルイミダゾリル遊離基の二量体であることがわかった。



他の各種の置換ロフィンから得られるフォトクロミズムを示す化合物の生成機構およびその組成についても同様の結論が得られた。

これらの遊離基の二量化によつて生ずるフォトクロミズムを示す化合物に対してそれぞれ多くの構造式が考えられるが、赤外線吸収スペクトル測定の結果はいずれもアリル 2(II)イソイミダゾール核 (右式) の特性吸収帯と考えられた  $1615\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1550\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収帯を示すことからトリアリルイミダゾリル遊離基のイミダゾール環の 2 の炭素で二量化しイソイミダゾール核をもつ構造 (表 1) がフォトクロミズムを示す化合物の構造であるものと推定した。

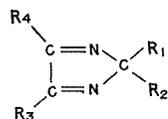


表 1 ヘキサアリル-イソイミダゾリルのフォトクロミズム (ベンゼン溶液)

種 類	m. p.	色 の 変 化 ( $\xrightleftharpoons[\text{暗}]{\text{光}}$ )
$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	199 - 200°	淡黄色 $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ 赤紫色
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3  \end{array}  $	194 - 195°	淡黄色 $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ 青紫色
$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl}  \end{array}  $	213 - 214°	淡黄色 $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ 紫 色
$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C} = \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{C} \qquad \qquad \qquad \text{C} = \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	219 - 220°	無 色 $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ 紫 色

### 第3章 ヘキサアリル-ピソイミダゾリルのフォトクロミズム

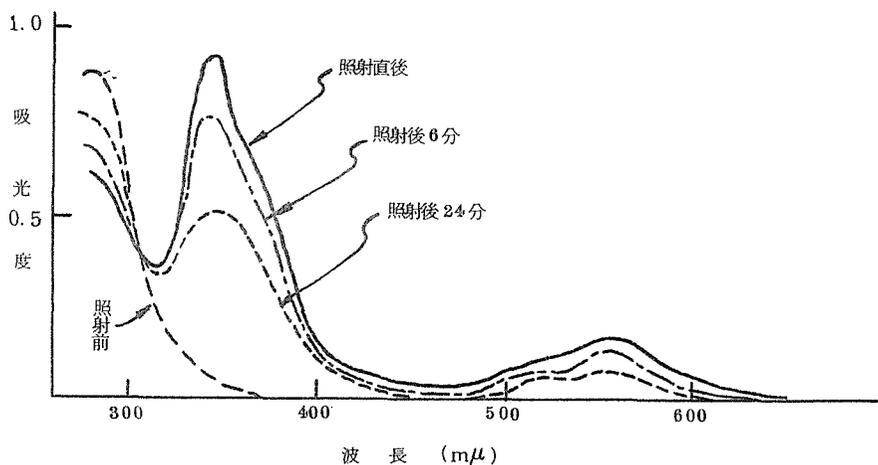
#### 3-1) ヘキサアリル-ピソイミダゾリル (溶液) のフォトクロミズム

ヘキサアリル-ピソイミダゾリルの種々の有機溶媒溶液に光を照射すると表1に示すようにそれぞれ直ちに变色し、急速に色の濃度を増し、溶液の吸収極大の吸光度を測定すれば約1~2分で光定常状態に達し、光の照射をやめると徐々に褪色して最初の色に戻ることが認められた。この事実はフォトクロミズムの機構には可逆的变化が関与していることを示している。フォトクロミズムは繰返して行なわせることができるが、酸素との反応、溶媒との反応によつて次第にその能力を失う。

#### 3-2) ヘキサアリル-ピソイミダゾリル (溶液) のフォトクロミズムと吸収スペクトル

ヘキサアリル-ピソイミダゾリルの有機溶媒溶液は270~280 m $\mu$ 付近に吸収極大を示すが光を照射するとこの吸収極大の吸光度は減少し、可視部に350 m $\mu$ 付近と550 m $\mu$ 付近に新しい吸収帯を示すようになる。これを暗所に放置するとこれらの可視部吸収帯は減衰し、280 m $\mu$ 付近の吸収帯が回復しこの際300~310 m $\mu$ 付近に等吸収点を示す。図1は、ヘキサフェニル-ピソイミダゾリルのベンゼン溶液 ( $C = 3.38 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) のフォトクロミズムに伴う吸収スペクトルの変化を示す。

図1 ヘキサフェニル-ピソイミダゾリル (溶液) のフォトクロミズムによる吸収スペクトルの変化



280 m $\mu$ における吸光度の変化からヘキサフェニルピソイミダゾリルの光照射直後の解離度 (0.3) を求め、また347 m $\mu$ と551 m $\mu$ の吸光度の測定からこれらの分子吸光係数を求めた。なおヘキサアリル-ピソイミダゾリルの種々の濃度のベンゼン溶液の280 m $\mu$ の吸収帯はBeerの法則に従うが、光照射により着色したベンゼン溶液の可視部吸収帯はBeerの法則に従わないことが認められ、フォトクロミズムの解離機構を支持するものと考えられる。

#### 3-5) フォトクロミズムと分子量

各種ヘキサアリル-ビソイミダゾリルのベンゼン溶液について凝固点降下法により分子量を測定した結果、光の照射により顕著な分子量の減少が認められ、光の照射により解離のおこることが確認された。この結果からフォトクロミズムの解離度を求めた。

以上の結果からヘキサフェニル-ビソイミダゾリル溶液のフォトクロミズムの機構は、第1章序論に示した式であらわされるものと結論した。その他のヘキサアリル-ビソイミダゾリルの場合も同様である。

### 3-6) 低温領域におけるフォトクロミズム (溶液)

ヘキサアリル-ビソイミダゾリルの溶液は $-196^{\circ}$  から室温またはそれより高い温度にわたってフォトクロミズムを示すが、そのうち約 $-70^{\circ}$  ~  $-120^{\circ}$ の低温領域においてフォトクロミズムを示さないことを認めた。この低温領域ではESRはほとんど認められない。EPA溶液はこの低温領域では可視部吸収帯を示さず約 $-120^{\circ}$  から $-196^{\circ}$ の低温にわたっては照射により生じた遊離基の吸収極大が室温の吸収極大より約 $20\text{ m}\mu$ 長波長側に移動していることを認めた。これは約 $-120^{\circ}$ 以下の低温では遊離基が平面に近い構造をとることを示すものであつて、これは低温領域におけるフォトクロミズムの消失の機構に関連するものと考えられる。

### 3-7) ヘキサアリル-ビソイミダゾリルの固体のフォトクロミズム

ヘキサアリル-ビソイミダゾリルは固体においてもフォトクロミズムを示すが、ESR ( $g$  値 = 2.002) の測定、着色した固体の吸収スペクトルおよび着色した固体のベンゼン溶液の吸収スペクトルから溶液のフォトクロミズムと同じ遊離基機構によることを確認した。

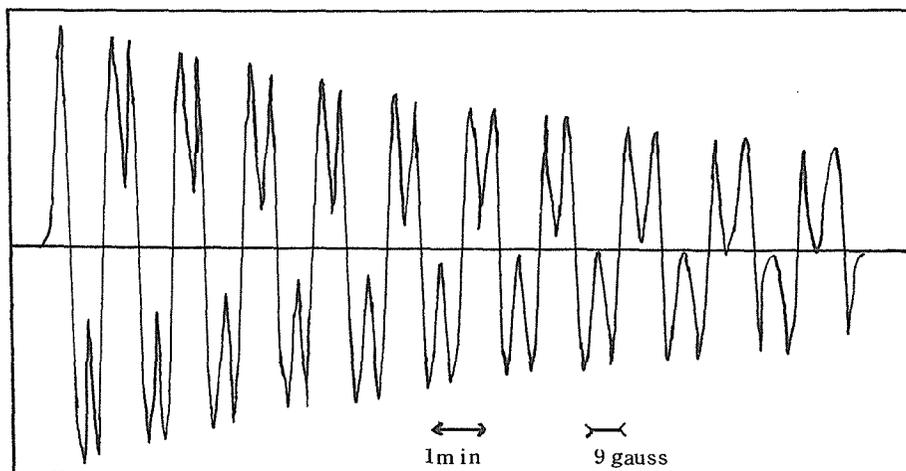
## 第4章 ヘキサアリル-ビソイミダゾリル (溶液) のフォトクロミズムの機構の吸光度による速度論的研究

フォトクロミズムの機構が前述のようなヘキサアリル-ビソイミダゾリルのC-C結合の遊離基への解離であるならば褪色は遊離基再結合によるものであつてその速度は二次反応式に従うはずである。脱酸素を行なつたベンゼン溶液の褪色速度を可視部吸収極大の吸光度の減衰速度から求めた結果二次反応式によく従うことを確認し、前記の機構を確認することが出来た。ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルのフォトクロミズムの褪色における遊離基再結合の反応速度定数 $k$ は66 ( $25.3^{\circ}$ )、106 ( $35.5^{\circ}$ )、145 ( $46.4^{\circ}$ ) ( $1. \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )、活性化エネルギー $E_a$ は8.0 kcal, 頻度因子 $A$ は $4.5 \times 10^7$  ( $1. \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) 活性エンドロピー $\Delta S^{\ddagger}$ は $-25 \text{ Cal deg}^{-1}$ である。

## 第5章 フォトクロミズムの機構のESRによる速度論的研究

ヘキサアリル-ビソイミダゾリル ベンゼン溶液のフォトクロミズムの褪色速度を、そのESRシグナルの強度変化の約20分にわたる測定(図2)から求めたが、これも二次反応式によく従うことを認め、フォトクロミズムの褪色は遊離基再結合反応によることを確認し、前記のフォトクロミズムの機構を確認することが出来た。

図2 ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルベンゼン溶液のESRの時間変化



$C : 1.48 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$   
 $t = 23.0^\circ$   
 水銀灯 365 m $\mu$  3分照射

## 第6章 ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルのサーモクロミズムの機構

### 6-1) サーモクロミズム (溶液) の機構

ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルのベンゼン溶液は約  $40^\circ$  からサーモクロミズムを示すが、その吸収スペクトルおよびESR測定の結果からサーモクロミズムの機構はフォトクロミズムと同じ遊離基機構であることを認めた。吸光度の測定からベンゼン溶液における熱解離の平衡定数と、サーモクロミズムによる解離度を求めた。各温度における平衡定数から求めた解離熱  $\Delta H$  は 26 kcal である。これは二つのイソイミダゾール核を結合している C-C 結合の解離エネルギーに相当すると考えられる。

### 6-2) サーモクロミズム (固体) の機構

ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルの固体は暗所において約  $170^\circ$  からサーモクロミズムによる赤紫色の着色を示し始め、約  $50^\circ$  からESRがあらわれることが認められた。サーモクロミズムによつて着色した固体をベンゼンに溶解して得られた溶液の吸収スペクトルを考えあわせ、固体のサーモクロミズムの機構も前記のフォトクロミズムと同じ遊離基機構であるものと認めた。

## 第7章 ヘキサアリル-ビソイミダゾリルのピエゾクロミズムの機構

### 7-1) ヘキサアリル-ビソイミダゾリルのピエゾクロミズム

ヘキサアリル-ビソイミダゾリルの固体は乳鉢ですりつぶすか赤外線成形用のプレスで  $20 \sim 50 \text{ kg. cm}^{-2}$  の圧力で加圧することによつて赤紫色に着色する。固体のサーモクロミズムと異なり、室温で褪色していくが、約  $50^\circ$  では比較的速かに元の色にかえる。着色固体のESRから求めたスピニ密度は  $9.8 \times 10^{17} / g$  である。着色固体のベンゼン溶液の吸収スペクトルを考えあわせると、ピエゾクロミズムの機構は機械力による結晶粉碎に伴うヘキサアリル-ビソイミダゾ

リル分子のC-C結合の開裂による遊離基の生成によるものと認められる。E S Rによるスピン濃度の測定から算出した解離度は  $4.8 \times 10^{-2} \%$  である。

#### 7-2) ビエゾクロミズムの褪色反応のE S Rによる速度論的研究

ビエゾクロミズムの褪色反応の速度を前記のフォトクロミズムの場合と同様にE S Rの強度によつて測定した結果二次反応式よりは三次反応式によく従うことを認めた。この結果は遊離基の再結合はその拡散が律速段階であるとするならば説明できると考えられる。

## 論 文 審 査 要 旨

前田侯子提出の論文は「ヘキサアリル-ビソイミダゾリルのフォトクロミズム、サーモクロミズムおよびピエゾクロミズムの機構」に関する論文で七章よりなっている。

ある化合物は固体または溶液の状態を光を照射するとき速かに変色し、光の照射をやめるともとの色にかえる。この光による可逆的変色現象をフォトクロミズムといい、最近新しい物性の一つとして注目をひいている。

フォトクロミズムを示す化合物の多くは固体あるいは溶液の状態をサーモクロミズムを示し、またあるものはピエゾクロミズムを示す。これらの変色の機構はあまり解明されていない。著者はロフィンおよびその誘導体の酸化によつて得られた新しい化合物がフォトクロミズム、サーモクロミズムおよびピエゾクロミズムを示すことからその機構を詳細に検討した。

著者は第一章の序論に引きつづいて第二章においては、フォトクロミズムを示すヘキサアリル-ビソイミダゾリルの合成について述べている。ロフィンを種々酸化剤で酸化するとm. p. 200℃の淡黄色結晶が得られ、このものの分子式は $C_{42}H_{30}N_4$ に相当し、ヘキサフェニル-ビソイミダゾリルである。更にロフィンの種々の誘導体についても酸化を行い共に相当する誘導体を得た。ロフィンおよびその酸化生成物を種々の条件での紫外吸収スペクトルの研究結果から上記の $C_{42}H_{30}N_4$ はトリフェニルイミダゾリル遊離基の二量体であることが分つた。又赤外吸収スペクトルから、二量体の結合位置を推定した。

第三章ではヘキサアリル-ビソイミダゾリルのフォトクロミズムについてのべている。この物質の種々条件でのフォトクロミズムをUVおよびESR研究をおこない、このフォトクロミズムの機構は遊離基機構であることを知つた。

第四章においてはヘキサアリル-ビソイミダゾリル（溶液）のフォトクロミズムの機構の吸光度による速度論的研究をおこなっている。その結果この速度は二次反応式に従い、フォトクロミズムの機構がヘキサアリル-ビソイミダゾリルの炭素-炭素間の結合の遊離基への解離であることを証明した。

第5章ではフォトクロミズムの機構のESRによる速度論的研究をおこない前述のフォトクロミズムの機構を確認した。

第6章ではヘキサフェニル-ビソイミダゾリルのサーモクロミズムの機構を吸収スペクトルおよびESRの測定より解明している。その結果サーモクロミズムの機構はフォトクロミズムと同じ遊離基機構であることを認めた。各温度における平衡定数から求めた解離熱 $\Delta H$ は26 kcalであり、これは二つのイソイミダゾール核を結合しているC-C結合の解離エネルギーに相当している。

第七章ではヘキサアリル-ビソイミダゾリルのピエゾクロミズムの機構についてのべている。すなわちヘキサアリル-ビソイミダゾリルの固体は乳鉢ですりつぶすか赤外錠剤成形用のプレスで20~50 Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧することによつて赤紫色に着色する。このピエゾクロミズムの機構もやはりヘキサアリル-ビソイミダゾリル分子のC-C結合の開裂による遊離基の生成によるものと認めた。

前田侯子は以上のべた興味ある現象を優れた実験技術と考察によつて見事に解明している。

なお論文審査担当者と試験委員のほかは化学専攻の各教官出席のもとに論文内容について30分説明させた後約40分間質問を行つた結果と、論文内容を総合判断した結果から前田侯子提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。