

氏名	山口哲生
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	博理理甲 第28号
学位授与の日付	2016年3月26日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第2項該当
学位論文題目	Photochromism of Biaryl-Bridged Radical Complexes (ビアリアル架橋型ラジカル複合体のフォトクロミズム)
論文審査委員	主査教授 阿部 二郎 副査教授 鈴木 正 副査教授 坂本 章

論文の内容の要旨

山口哲生

フォトクロミズムとは光の作用により吸収スペクトルの異なる状態に異性化し、光、または熱の作用により元の状態に戻る現象であり、熱反応により元の異性体に戻る分子をT型フォトクロミック分子という。一般的なT型フォトクロミック分子は、エネルギー的に安定な無色の異性体が紫外光を吸収することで、可視光を吸収する着色した準安定な異性体に光異性化する。T型フォトクロミック分子は、太陽光照射による色調変化を利用した調光レンズとして実用化されており、セキュリティ材料、実時間ホログラム材料、フォトメカニカル材料などに関する応用研究が行われている。一方、着色体が熱力学的に安定で、可視光を吸収することで紫外光のみを吸収する無色の準安定な異性体に光異性化する分子は逆フォトクロミック分子とよばれている。逆フォトクロミック分子の報告例は極めて限られており、未だ合理的な分子設計指針は確立されていない。本学位論文は、二つのラジカルをアリアル基で架橋したビアリアル架橋型ラジカル複合体の逆フォトクロミズムに関する研究成果をまとめたものである。有機フォトクロミズムの科学は、調光材料のみならず光スイッチ材料やフォトメカニカル変換材料などへの応用展開が推し進められており、機能性分子材料分野において今後の発展が期待される重要な基幹分野であり、本研究の成果は有機フォトクロ

ミズムの研究分野の進展に対して大きく寄与するものである。

第一章では、序論として、本研究の意義、目的、及び本論文の構成について明記し、本研究の背景となる逆フォトクロミック分子とイミダゾール二量体のフォトクロミズムについて述べた。近年、フォトクロミック分子を用いたフォトメカニカル材料や、リアルタイムホログラフィーなどの光機能性材料が報告されている。しかし、一般的なフォトクロミック分子では、光照射によって生成する発色体も、消色体の光異性化に必要な励起光を吸収してしまうため、フォトクロミック材料の内部に励起光が到達せず、フォトクロミズムの効率が制限されてしまうという課題があった。一方、一般的な T 型フォトクロミック分子とは逆の挙動を示す逆フォトクロミック分子では熱力学的に安定な発色体に可視光を照射することで過渡的な無色体が生成し、無色体は熱反応により元の発色体に戻る。このような逆フォトクロミック分子を基盤とする光応答材料では、光照射により生成した消色体が可視光領域に吸収を持たないため、材料の内部にまで可視領域の励起光を浸透させることができる。これまでに報告されてきた逆フォトクロミック分子は、無色状態と着色状態の相対的なエネルギー準位が溶媒の極性などの分子環境を変えることで逆転するような分子系に限られていた。例えば、無極性溶媒では無色体が安定化され、紫外光照射により無色から着色状態への光異性化反応が起きるのに対して、水などの極性溶媒中では着色体が安定化され、可視光照射により着色状態から無色への光異性化反応が起きる、というものであった。一方、本研究で見いだされた逆フォトクロミック分子は、エネルギーの高い順から、光反応中間体であるビラジカル、無色状態、着色状態の 3 種類の異性体が存在し、それらの状態間の活性化自由エネルギーのバランスにより、速度支配と熱力学支配の反応が共存する系であり、これまでの逆フォトクロミック分子系の概念を覆すものである。本研究では、近年報告された逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型イミダゾール二量体に着目した。1,1'-ビナフチルの 2 位の炭素原子と、2'位の炭素原子に結合している水素原子をイミダゾリルラジカルに置換した化合物である架橋型ビスイミダゾリルラジカルは、分子内ラジカル結合反応によりビナフチル架橋型イミダゾール二量体を生成する。ビナフチル架橋型イミダゾール二量体には分子内ラジカル結合反応により形成される化学結合様式の違いにより数種類の構造異性体が存在するが、熱的に最も安定な異性体はジアザフルベン構造を有する発色体である。発色体のベンゼン溶液は赤色を呈し、可視光を照射することで無色に変化する。この無色体は二つのイミダゾール環の 2 位の炭素原子同士が結合することで生成する 2,2'-isomer であるとい

うことが明らかになっている。準安定な2,2'-isomerは徐々に熱的に最も安定な発色体に戻るため、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体は光照射により赤色→無色→赤色という色変化を示す逆フォトクロミズムを示す。

第二章ではビナフチル架橋型イミダゾール二量体のビナフチル骨格をビフェニル骨格に置き換えたビフェニル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズムについて、ナノ秒、及びフェムト秒過渡吸収分光を用いて研究を行った。ナノ秒過渡吸収スペクトル測定において、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体のビラジカルの部分構造であるトリフェニルイミダゾリルラジカルと類似のスペクトルを観測したことから、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体は光照射によってC-C結合が解裂し、熱的に元に戻るフォトクロミズムを示すことを確認した。また、光照射によって生成したビラジカルの寿命は約100ナノ秒であると算出された。さらに、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体の光開裂初期過程を明らかにするため、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行った。解析の結果、光照射直後からビラジカルが生成するまでの光化学過程を類推するに至った。光照射によって初期状態である2,2'-isomerのFranck-Condon状態に遷移した後、2,2'-isomerの S_1 状態を経由して、ビラジカルの高励起状態に遷移すると予想された。その後、振動緩和によってビラジカルの基底状態に緩和し、光開裂反応が完結すると考えている。以上に述べたように、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体はナノ秒という非常に速い時間領域で可逆的な分子構造変化を誘起できる超高速光スイッチ分子として有用であることが明らかになった。

第三章ではフェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体の多状態フォトクロミズムについて検討を行った。フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体には4種類の構造異性体が存在しており、それらの異性体を単離して得られた単結晶のX線構造解析を行うことで、それらの全ての分子構造を明らかにすることができた。架橋基にフェニルナフタレン骨格を有する架橋型ビスイミダゾールを塩基性条件下で酸化することで得られるフェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体は、4種類の構造異性体の中では熱力学的に最も不安定な無色の2,2'-isomerであることが明らかになった。この2,2'-isomerのシクロヘキサン溶液を70℃で加熱すると、溶液の色は無色から赤色に変化した。この赤色の異性体は、ジアザフルベン構造を有する発色体であった。赤色の発色体は熱異性化反応により、さらに安定な無色の2種類の1,2'-isomerを与えるため、赤色溶液は最終的に無色に戻る。2,2'-isomer、発色体、2つの1,2'-isomerは光照射によって共通のビラジカルを生成し、ビラジカルの再結合反応による主生成物

は2,2'-isomerであることが明らかになった。この異性化機構として、2,2'-isomerと発色体、ビラジカルの3つの状態間での熱平衡を考えることで、次のように説明できる。光照射によって生成したビラジカルの再結合反応により、主生成物として速度論的に安定な2,2'-isomerが得られる。2,2'-isomerとビラジカルの間に熱平衡が存在しているため、2,2'-isomerから少量のビラジカルが生成する。このビラジカルの一部は2,2'-isomerより熱力学的に安定な発色体を与えるため、2,2'-isomerから発色体への異性化反応が進行したように観測される。発色体もまた熱的に微量のビラジカルを生成し、熱力学的に最も安定な1,2'-isomerを与えるため、最終的に1,2'-isomerの割合が増大する。この時、2,2'-isomerからビラジカルが生成する活性化エネルギーのほうが発色体からビラジカルが生成する活性化エネルギーより小さいため、一度平衡が発色体に偏った後は2,2'-isomerは増大しないと考えている。以上のことから、フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体は速度論支配と熱力学支配の反応が共存する系であり、速度論的に安定な2,2'-isomerから熱力学的に安定な異性体に濃度分布が変化する。このため、2,2'-isomerは発色体を経由して、1,2'-isomerを与える逐次的な熱異性化反応を示しているように観測され、これら4種類の異性体の混合物は可視光照射により無色の2,2'-isomerに戻すことができることが明らかになった。

第四章ではビナフチル架橋型フェノキシル-イミダゾールラジカル複合体 (BN-PIC) について研究を行い、高速熱戻り反応を示す逆フォトクロミック分子の開発に至った。BN-PICはビナフチル架橋型イミダゾール二量体の片方のイミダゾール環をフェノキシラジカルに置換した構造を有する。これまでにフェニル基のオルト位に二つのイミダゾール環を導入したペンタアリアルビイミダゾールの片方のイミダゾール環をフェノキシラジカルに変更した例が報告されているが、他の骨格を用いた例としては今回が初めてである。BN-PICの溶液は可視光を照射することで黄色から無色に変化し、熱的に元に戻る逆フォトクロミズムを示す。ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の発色体はジアザフルベン構造を形成し、可視光領域に強い吸収帯を有する。一方、BN-PICではジアザフルベン構造の代わりにキノイド部位を有し、この構造が発色団になっていることが明らかになった。また、光照射により生成する消色体はイミダゾール環の2位とフェノキシル部位の4位が結合した2,4'-isomerであることが明らかになった。この構造はビナフチル架橋型イミダゾール二量体の消色体と類似していることから、フェノキシラジカルはBN-PICにおいて、イミダゾールラジカルと同様の役割を果たしていると考えられる。さらに過渡吸収スペクトル測定の結果か

ら、BN-PIC の発色体と消色体は光照射によって共通のビラジカルを与えることが明らかになった。これら 3 種類の異性体の熱力学的な安定性はビラジカル、消色体、発色体の順に安定であり、光照射によって生成するビラジカルから速度論的に安定な消色体が主に生成し、消色体からの熱異性化によって生成したビラジカルを經由して熱力学的に安定な発色体に戻っていると考えている。また、BN-PIC はビナフチル骨格由来のキラリティを有する。BN-PIC の発色体のエナンチオマーはアセトニトリル中で紫外から可視領域にかけて幅広い CD (円二色性) シグナルを示し、可視光を照射すると、紫外領域の CD シグナルが増大し、可視領域のシグナルが消失した。このことは BN-PIC が光照射によって可逆的に大きな CD スペクトル変化を起こすことを表している。一方、BN-PIC にフェナントレン骨格を導入した誘導体では消色体の半減期が室温で約 2 秒と高速な熱戻り反応を示す。これはこれまでに報告された逆フォトクロミック分子の中で最も高速な熱発色反応である。

以上のように本研究では、ビアリアル架橋型イミダゾール二量体とビナフチル架橋型フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の合成、及びフォトクロミック特性について検討を行った。ビアリアル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック挙動は架橋基の種類に大きく依存し、また、片方のイミダゾリルラジカルをフェノキシルーラジカルに置換したフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体でも同様の挙動を示すことが示された。ビアリアル架橋型イミダゾール二量体の異性化機構は 2,2'-isomer と発色体、ビラジカルとの 3 つの状態間での熱平衡を考えることで説明され、速度論的支配と熱力学的支配の反応が共存するこれまでにない逆フォトクロミック分子系であることを見いだした。フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体の異性化機構については上記に述べた通りである。一方でビフェニル架橋型イミダゾール二量体では、発色体の方が 2,2'-isomer よりも不安定であるため、発色体が熱力学的に不安定化している。また、他のビアリアル架橋型イミダゾール二量体と比較して、ビラジカルの寿命が短いことから、ビラジカルから 2,2'-isomer への活性化エネルギーが減少していることが示唆される。このため、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体ではビラジカルから他の異性体への熱異性化が抑制され、2,2'-isomer とビラジカルのみを含む T 型フォトクロミズムを示すと考えられる。また、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体では、2,2'-isomer とビラジカル間の熱平衡が存在し、光照射によって生成したビラジカルの一部が発色体を形成するものの、発色体が熱力学的に大きく安定化しているため、熱的にビラジカルを生成しない。このため、2,2'-isomer、ビラジカル、発色体の

3準位系での逆フォトクロミズムが観測される。以上のようにビアリアル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズムは複数の異性体が存在し、それらの状態間での活性化エネルギーのバランスにより、観測されるフォトクロミック挙動が変化する新規逆フォトクロミック分子系であるといえる。

さらに、本研究において、これまで報告例がなかった高速逆フォトクロミック分子の開発に成功した。逆フォトクロミック分子では励起光に可視光を用いることが可能であり、また、光照射によって生成した消色体は可視光を透過するため、逆フォトクロミック分子を用いた材料では励起光を材料の内部にまで到達させることができる。今回の研究において、高速な光応答性を有する逆フォトクロミック分子の開発に成功したため、高速な応答性と、光定常状態における高効率なフォトクロミック反応を必要とする、リアルタイムホログラフィーや、フォトメカニカル材料などの分野において、有用な材料になることが期待される。

発表論文

本研究に関する論文

【学術雑誌】

(査読のあるもの)

1. Tetsuo Yamaguchi, Sayaka Hatano, Jiro Abe, “Multistate Photochromism of 1-Phenyl-naphthalene-Bridged Imidazole Dimer That Has Three Colorless Isomers and Two Colored Isomers”, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 118, No. 1, 134-143 (2014).
2. Tetsuo Yamaguchi, Michiel F. Hilbers, Paul P. Reinders, Yoichi Kobayashi, Albert M. Brouwer, Jiro Abe, “Nanosecond Photochromic Molecular Switching of a Biphenyl-Bridged Imidazole Dimer Revealed by Wide Transient Absorption Spectroscopy”, *Chem. Commun.* Vol. 51, 1375-1378 (2015).
3. Tetsuo Yamaguchi, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, “Fast Negative Photochromism of 1,1'-Binaphthyl-Bridged Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex”, *J. Am. Chem. Soc.* in press.

その他の公表論文

【学術雑誌】

(査読のあるもの)

1. Shigekazu Kawai, Tetsuo Yamaguchi, Tetsuya Kato, Sayaka Hatano, Jiro Abe, “Entropy-Controlled Thermal Back-Reaction of Photochromic [2.2] Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer”, *Dyes and Pigment*. Vol. 92, No. 1, 872-876 (2012).
2. Katsuya Mutoh, Kentaro Shima, Tetsuo Yamaguchi, Masayuki Kobayashi, Jiro Abe, “Photochromism of a Naphthalene-Bridged Imidazole Dimer Constrained to the “*Anti*” Conformation”, *Org. Lett.* Vol 15, No. 12, 2938-2941 (2013)

審査の結果の要旨

本論文は、二つのラジカルをビアリール骨格で架橋したビアリール架橋型ラジカル複合体の逆フォトクロミズムに関する研究成果をまとめたものである。フォトクロミック分子とは、「光の作用により吸収スペクトルの異なる二つの状態間を可逆的に異性化する分子」と定義され、特に熱の作用により元の状態に戻るものを T 型フォトクロミック分子と呼ぶ。一般的な T 型フォトクロミック分子は熱的に安定な無色体に紫外光を照射することで、可視光を吸収する着色体に光異性化する。T 型フォトクロミック分子は太陽光による着色を利用した調光レンズとしてすでに使用されており、その高い機能性と多様性から、セキイリティ材料や、実時間ホログラム材料、フォトメカニカル材料としての応用も期待されている。一方、一般的な T 型フォトクロミズムとは逆に、熱的に安定な着色体に可視光を照射することで、可視光領域に吸収を持たない準安定な無色体を与え、熱的にもとの着色体に戻る分子を逆フォトクロミック分子と呼んでいる。逆フォトクロミック分子の報告例は少なく、現在まで合理的な分子設計は提案されていない。学位申請者は、ビアリール架橋型イミダゾール二量体の光生成種の熱戻り反応には、速度論的支配な反応と熱力学的支配な反応が共存する特異な逆フォトクロミック分子系であることを解明すると共に、ビアリール架橋型イミダゾール二量体を用いた逆フォトクロミック分子の分子設計指針を確立した。

第 1 章では、この研究の背景となる逆フォトクロミック分子とイミダゾール二量体のフォトクロミズムについて述べている。一般的な T 型フォトクロミック分子は紫

外光照射によって無色体から着色体に変化し、熱的に元の無色体に戻る。このようなフォトクロミック分子では紫外光照射によって生成する着色体も励起光を吸収してしまうため、励起光が材料の内側にまで到達せず、フォトクロミック反応は材料の表面近傍でしか起きない。しかし、逆フォトクロミック分子では、可視光照射によって生成する無色体が可視領域に吸収を持たないため、材料の内部においてもフォトクロミック反応を起こすことができる。これまでの逆フォトクロミック分子系では、溶媒の極性などの分子環境を変え、無色状態と着色状態の相対的なエネルギーを逆転することで逆フォトクロミズムを実現してきた。例えば、無極性溶媒中では無色体が熱的に安定なため、紫外光照射により無色状態から着色状態への光異性化反応が起きるのに対して、水などの極性溶媒中では着色体が安定化されるため、可視光照射により着色状態から無色状態への光異性化反応が起きる、というものであった。一方、近年報告されたビナフチル架橋型イミダゾール二量体は、1,1'-ビナフチルの2位と、2'位にイミダゾリルラジカルを導入した化合物である架橋型ビスイミダゾリルラジカル分子内ラジカル結合反応により得られる。ビナフチル架橋型イミダゾール二量体は分子内ラジカル結合反応により形成される結合様式の違いにより、いくつかの構造異性体が存在し、熱的に最も安定な異性体は分子内にジアザフルベン構造を有する発色体である。赤色の発色体は溶液中での可視光照射によって無色の2,2'-isomerに異性化し、熱的に元の発色体に戻る。以上のことから、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体は可視光照射によって赤色から無色に変化する逆フォトクロミズムを示す。

第2章では架橋基としてビフェニル骨格を用いたビフェニル架橋型イミダゾール二量体を合成し、ナノ秒、及びフェムト秒過渡吸収分光法を用いてフォトクロミズムの検討を行っている。ビフェニル架橋型イミダゾール二量体は熱的に安定な異性体として2,2'-isomerが得られる。この2,2'-isomerの溶液のナノ秒過渡吸収分光法により、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体の過渡種がトリフェニルイミダゾリルラジカルと類似の吸収スペクトルを与えることを報告している。このことから、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体は紫外光照射によって、イミダゾール環間のC-C結合が解裂し、ビラジカルを与えていることを明らかにしている。ビラジカルの寿命が室温で約100nsであることから、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体は紫外光照射によって高速に分子構造をスイッチできる高速光スイッチ材料であるといえる。また、フェムト秒過渡吸収分光法により、消色体からビラジカルへの光開裂過程を解析している。紫外光照射によって消色体の基底状態から Franck-Condon 状態に遷移した後、 S_1 状

態に緩和する。その後、ビラジカルの熱励起状態に遷移し、ビラジカルの基底状態に緩和することで、結合開裂が完了する。この結果はイミダゾール二量体の2,2'-isomerの光化学過程について詳細に検討した初めての例であり、イミダゾール二量体の光化学において重要な知見である。

第3章では、フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体の多状態フォトクロミズムについて報告している。フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体は5種類の構造異性体を有し、これらのうち4種類の構造を単結晶X線構造解析によって同定した。架橋基にフェニルナフタレン骨格を有する架橋型ビスイミダゾールを塩基条件下で酸化すると、フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体は4種類の構造異性体の中で速度論的に安定な2,2'-isomerとして得られることが明らかになった。シクロヘキサン中70℃の条件で熱異性化を行うと、無色の2,2'-isomerの溶液は赤色に変化した。この赤色の成分はジアザフルベン構造を有する発色体であることを明らかにしている。発色体は熱的にさらに異性化し、熱力学的に最も安定な2種類の1,2'-isomerを与えた。さらに、2,2'-isomer、発色体、2つの1,2'-isomerは光照射によって共通のビラジカルを生成し、ビラジカルの再結合反応による主生成物は2,2'-isomerであることを明らかにした。学位申請者は2,2'-isomerと発色体、ビラジカルの3つの状態間での熱平衡を考えることで、この異性化機構を次のように説明している。2,2'-isomerはビラジカルとの熱平衡にあるため、熱的に結合解離を起こし、ビラジカルを生成する。ビラジカルの一部は2,2'-isomerより熱力学的に安定な発色体を生成するため、溶液の色は無色から赤色に変化する。発色体もビラジカルとの熱平衡状態にあるため、熱的に微量のビラジカルを生成し、その一部は熱力学的に最も安定な1,2'-isomerを与える。この時、2,2'-isomerと発色体の熱的なラジカル開裂反応の活性化エネルギーは2,2'-isomerの方が小さいため、一度熱平衡が発色体に傾いた後は2,2'-isomerの割合は増大しないと考えられる。以上のことから、フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体は速度論支配と熱力学支配の反応が混在する系であり、速度論的に安定な2,2'-isomerから発色体を経由して熱力学的に最も安定な2種類の1,2'-isomerを与える。さらに、これら4種類の異性体は光を照射することで共通のビラジカルを生成し、2,2'-isomerに戻すことができる。これまでに、今回のフェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体のように、速度論支配の反応と熱力学支配の反応が共存し、そのバランスで異性化機構が決まるフォトクロミック分子の報告例はなく、この結果は逆フォトクロミック分子の分子設計指針として新しい知見を与えるものである。

第4章ではビナフチル架橋型イミダゾール二量体の片方のイミダゾリルラジカルをフェノキシラジカルに置換したビナフチル架橋型フェノキシ—イミダゾリルラジカル複合体 (BN-PIC) についての研究を行い、これまでは不可能と思われていた高速逆フォトクロミズムの実現に成功している。BN-PIC は熱的に安定な異性体としてキノイド構造を有する発色体が得られ、発色体の溶液は可視光照射によって黄色から無色に退色する。この無色体はイミダゾール環の2位とシクロヘキサジエノン部位の4位の間でC-C結合を有する構造異性体である。無色の溶液は熱的に元の黄色溶液に戻ることから、BN-PICもビナフチル架橋型イミダゾール二量体と同様の逆フォトクロミズムを示すことを明らかにした。学位申請者はナノ秒過渡吸収スペクトル分光測定の結果、発色体と消色体は光照射によって共通のビラジカルを与えることと、それぞれの異性体間の活性化エネルギーを量子化学計算により見積もることで、逆フォトクロミズムの機構を説明している。発色体は光照射によって生成したビラジカルを経由して消色体を与え、消色体は熱的にビラジカルを生成して発色体に戻る、という機構である。また、BN-PICはビナフチル骨格由来のキラリティを有するが、学位申請者は円二色性 (CD) 分光測定により、発色体は可視光領域から紫外光領域にかけての幅広い波長領域においてCDシグナルを示すことを明らかにした。可視光照射によって消色体を生成すると可視光領域のCDシグナルは消失し、紫外光領域のCDシグナルが増大する。このことから、BN-PICは光照射によって大きなCDスペクトルの変化を誘起できることを明らかにしている。一方、フェナントレン部位を導入した誘導体では消色体の半減期が室温で約2秒と高速な熱戻り反応を示すことを報告している。これは、これまでの逆フォトクロミック分子の中で最も高速な熱戻り反応である。以上のように学位申請者はBN-PICの逆フォトクロミズムについて詳細に検討することで、これまでに報告例の無かった高速逆フォトクロミズムを実現した。この結果は物質内部においても光による高速な分子構造のスイッチングを可能にするという点で重要である。

第5章では、本研究の総括が述べられている。本研究でビナフチル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック挙動は架橋基の構造に大きく依存し、その異性化機構はそれぞれの異性体の熱力学的な安定性と異性体間の活性化エネルギーにより決まることを明らかにした。この結果を踏まえ、学位申請者はそれぞれのビナフチル架橋型イミダゾール二量体の異性化機構について考察している。フェニルナフタレン架橋型イミダゾール二量体の異性化機構については上記の通り、2,2'-isomerとビラジカル、発

色体の間での熱平衡を考えることで説明できる。一方、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体では発色体が熱力学的に不安定化しているため、ビラジカルから発色体への異性化反応の活性化エネルギーは増大していると考えられる。また、ビフェニル架橋型イミダゾール二量体のビラジカルの寿命は他のビアリアル架橋型イミダゾール二量体のビラジカルの寿命と比較して短い。このことから、ビフェニル架橋型イミダゾールのビラジカルから2,2'-isomer への異性化の活性化エネルギーは他のビアリアル架橋型イミダゾール二量体と比較して小さいと考えられる。以上のことからビフェニル架橋型イミダゾール二量体ではビラジカルから2,2'-isomer が選択的に得られると考えられる。また、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体では2,2'-isomer とビラジカルの間で熱平衡が存在し、光照射によって生成した2,2'-isomer から熱的にビラジカルが生成し、この一部が発色体を与える。しかし、発色体の高い熱力学安定性から、発色体がビラジカルを与えることはない。従って、2,2'-isomer、ビラジカル、発色体を含む逆フォトクロミズムを示す。以上のようにビアリアル架橋型イミダゾール二量体の異性化挙動は速度論的支配と熱力学的支配の反応を含み、想定される異性体間の異性化反応の活性化エネルギーのバランスによって決定している。

これらの研究成果は米国化学会が発行する権威ある学術雑誌 *The Journal of Physical Chemistry A*、*Journal of the American Chemical Society*、英国王立化学会が発行する権威ある学術雑誌 *Chemical Communications* に掲載され、国際的に高い評価を得ている。

以上のように本学位論文ではビアリアル架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズムが速度論的支配の反応と熱力学的支配の反応が共存し、それぞれの異性体間の活性化エネルギーのバランスによって決まっていることを明らかにしている。これは、これまでの2準位系で考えられる逆フォトクロミック分子系とは全く異なる、新しい概念の分子系である。また、フォトクロミック反応によって生成する過渡種は、光照射される前の安定種と比較して、異なる分子構造、電子構造を有するため、フォトクロミック反応により周辺環境を光でスイッチすることが可能である。一般的なT型フォトクロミック分子では光照射により生成する発色体も紫外領域の励起光を吸収してしまうため、フォトクロミック反応を物質の表面近傍でしか誘起できないが、逆フォトクロミック分子では光照射により生成する無色体が可視領域の励起光を吸収しないため、材料の内部にまで励起光を浸透させることができる。さらに本学位論文で報告された高速逆フォトクロミック分子を用いることで、物質内部の環境を高速にスイッ

チすることを期待できる。こういった特性は物質内部での反応が重要になる液晶の分子配向や、生体内で重要な働きを持つ酵素や触媒などの活性、発光特性、屈折率、誘電率などの特性を光によって高速に光スイッチすることを可能にする。有機フォトクロミズムの科学は、調光材料のみならず光スイッチ材料やフォトメカニカル変換材料などへの応用展開が推し進められており、機能性分子材料分野において今後の発展が期待される重要な基幹分野であり、本学位論文の成果は有機フォトクロミズムの研究分野の進展に対して大きく寄与するものである。以上のことから、学位申請者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。