日本化学会 第105春季年会 (2025)

ビフェニル架橋ジベンゾオキセピノイミダゾール二量体のコンフォメーション制御

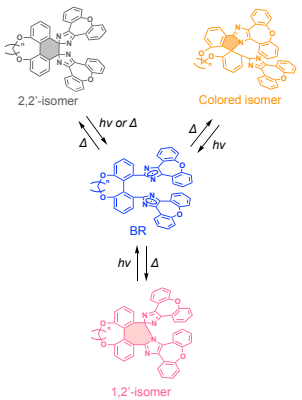
（青学大[1]）○八木 詩織[1]・相澤 匠[1]・阿部 二朗[1]

Conformational Control of Biphenyl-Bridged Dibenzo[2,3:6,7]oxepino[4,5-d]imidazole Dimers ([1]*Aoyama Gakuin University*) ○Shiori Yagi,[1] Takumi Aizawa,[1] Jiro Abe[1]

Biaryl-bridged imidazole dimers exhibit unique photochromic behavior, switching among four isomers with distinct conformations at the bridged moiety. We have developed various derivatives exhibiting unique properties, such as fast thermal bleaching and negative photochromism. However, controlling the conformation of the bridged moiety remains unsolved. The control of stable isomers and photochemical properties contributes to a novel approach to designing new photochromic molecules. In this study, we focused on the differences in dihedral angles at the biphenyl-bridged site of each isomer, and synthesized derivatives of biphenyl-bridged imidazole dimers, **1-n**, using alkoxy chains with varying lengths. For the linker with six carbons, the oxidation of the precursor lophine yields 1,2'-isomer. Upon light irradiation, the 1,2'-isomer is isomerized to the 2,2'-isomer, which thermally isomerized to the original 1,2'-isomer at room temperature. In contrast, for the linker with five carbons, a small amount of the colored isomer is also present along with 1,2'-isomer. This derivative exhibits unique photoisomerization behavior among four isomers.

Keywords : Photochromism; Biradical; Imidazole Dimer

Scheme. Photochromism of **1-n**.



ビアリール架橋イミダゾール二量体は、光照射によって架橋部位のコンフォメーションが異なる 4 つの異性体を与える。架橋基によって光異性化挙動が変化し、当研究室ではこれまで高速消色や逆フォトクロミズムを示す様々な誘導体を開発してきた [1), 2)]。しかし、架橋部位のコンフォメーション制御の効果について、詳細に明らかにされていない。安定異性体と光化学特性の適切な制御は、新規フォトクロミック分子の設計指針の構築に寄与すると考えられる。本研究では、各異性体の架橋部位の二面角の違いに着目し、ビフェニル架橋イミダゾール二量体のビフェニル骨格を炭素数の異なるアルコキシ鎖で架橋した **1-n** を合成し、光化学特性の解析を行った。アルキルリンカーの炭素数によって、ビフェニル架橋部位の二面角を連続的に変化させ、フォトクロミズムに与える影響を検討した。

炭素数が 6（**1-6**）の場合、前駆体であるロフィンの酸化によって 1,2'-異性体が優先的に得られる。光照射によって 1,2'-異性体は 2,2'-異性体に異性化し、2,2'-異性体は室温でもとの 1,2'-異性体に熱戻りする。炭素数が 5（**1-5**）の場合、1,2'-異性体だけでなく少量の着色体が存在し、4 つの異性体間で特異的な光異性化挙動を示す。

1) F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **2007**, *20*, 857.
2) S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164.

© The Chemical Society of Japan