ホトクロミズム性の化合物について UDC 541.143

Photochromic Compounds

清水 英雄*・三原 一幸*
SHIMIZU Hideo MIHARA Kazuyuki

1. 緒 論

ホトクロミズム (photochromism) とはある物質が日光あるいは水銀灯の照射によって色が変わり光をさえぎり、暗所に放置すると、もとの色にもどる可逆的な変色現象をいう。

1899 年に Marckwald¹⁾ が 2, 3, 4, 4-テトラクロロ-1(4H)-ナフタレノンの無色の塩酸塩が日光によって紫色に着色し、暗所に放置すると着色が消えてしまうことを見出し、これをホトトロピー (phototropy) と名付けたのが初めである。ホトクロミー (photochromy), ホトトロピズム (phototropism) と呼ばれることもあるが、現在ではホトクロミズムが一般的に使われ、Chem. Abst. の index にも photochromism が用いられている。

ホトクロミズムは化合物によって固体のみ、あるいは結晶でも溶液でも認められる物もあり、また外界の温度溶媒などによってそのホトクロミズム性が異なる場合もある。多くの場合、無色あるいは淡色の固体または溶液が光の照射によって赤、青や紫色に変わるが、逆に 15, 16-ジメチルジヒドロピレンのように可視光の照射によって着色したものが無色のメタシクロファンに変わるような現象も知られている²⁾。これは逆ホトクロミズム (inverse photochromism) と呼ばれている。

現在ホトクロミズム性を示す多くの無機化合物、有機化合物が知られており³⁾、その色変化の機構に関する研究もかなり行なわれ、その中のいくつかは解明されているが、いまだ確定されていないものも多い。ホトクロミズムは色の違い⁴⁾、② 2 種の分子構造あるいは状態間の

可逆変化であり、次のような機構が考えられている。

1) 分子構造の異性化……シストランス異性化, 分

昭 44.6.19 受理

* カシュエ(株) 技術研究所
荒川区西日暮里 2-2-14

子内水素移動

- 2) 分子の解離……遊離基の生成, 環式化合物の開環
- 3) 酸化・還元
- 4) エネルギー状態の変化……三重項状態
- 5) その他

ホトクロミズムに似た可逆的な変色現象にサーモクロミズム (thermochromism) とピエゾクロミズム (piezochromism) がある⁴⁾。サーモクロミズムは温度の変化によって、またピエゾクロミズムは固体の加圧、摩砕によって起こる可逆的な変色であり、その機構はホトクロミズムと同型であることが多い。

最近、ホトクロミズムの応用研究が盛んに行なわれ、幅広い商品の開発が検討されている⁵⁾。アメリカのコーニング社によって実用化されたハロゲン化銀を含むホトクロミズム性ガラスは自動調光材としてすでに市販されている。また、レスポンスの非常に早いものを使うと爆発閃光に対する保護眼鏡として利用される⁶⁾。他にこのような反応の可逆性を応用するものとして光記録材料⁷⁾がある。すなわち従来の銀塩写真、ジアゾニウム塩を用いたコピー用感光材などはいずれも光による非可逆的化学変化によって記録画像をつくるもので、形成された画像の訂正、消去を行なうことはむづかしい。光によって可逆的な変化を示すホトクロミズム性物質を使うと任意に記録、消去の繰り返しができる光記録材料をつくることが可能になる。

また光による色変化を利用するものとして光の照射量で色が変わる染料、繊維の合成研究も行なわれており^{8), 9)}、さらにホトクロミズムの特長を生かして種々の分野に応用されることが期待される。現在ではいまだレスポンスの早さ、疲労、寿命などの点で実用化には問題があるが、今後すぐれたホトクロミズムを示す物質の合成が研究されるであろう。

ホトクロミズムを示す有機化合物の大部分は合成物質だが、生物体からのものとしてはクロロフィル、ロドプシン¹⁰⁾がある。生体における光化学反応の機構解明の研究も行なわれている。

以下に比較的新しい文献を中心にホトクロミズムを示す有機化合物についてその概要を述べる。

2. サリチリデンアニル

アルデヒドと第一アミンとの縮合物であるアニル（シッフ塩基）の中、*o*-ヒドロキシベンツアルデヒド類のアニルは固体がホトクロミズムを示し、無色ないし淡黄色の結晶が光にあたる濃黄色、赤色に変化する。また低温剛性溶液もホトクロミズムを示す¹¹⁾。サリチリデンアニルでサーモクロミズムを示すものはホトクロミズムを示さず、逆にホトクロミズムを示すものはサーモクロミズムを示さないことが分った。たとえば 2-クロロ-*N*-サリチリデンアニリン(1)の結晶はホトクロミズムを示し、5'-クロロ体(2)はサーモクロミズムのみを示す。

(2)の温度変化による吸収スペクトルを示す¹²⁾。

これらの発消色の機構について、Cohen と Schmidt¹²⁾は(1)、(2)の結晶のX線解析¹³⁾、その他の広範な研究の結果、分子内水素移行によるエノール体(3)からケト体への異性化が起こり、サーモクロミズムの場合にはシス-ケト体(4)が、ホトクロミズムの場合にはトランス-ケト体(5)が着色種であると推定した。

その後、Becker ら¹⁴⁾はサリチリデンアニルの各種低温剛性溶液における吸収、励起、発光スペクトルを研究

図-1 吸収スペクトルの変化

図-2 77°Kにおける吸収(I)、発光(II)、励起(III)スペクトル

し、3-メチルペンタンのような無極性溶媒中でアニルは、エノール型で存在することを見出した。図-2(a)にサリチリデン-*o*-トルイジンの77°Kにおけるスペクトルを示す。この無色溶液に紫外光照射して得られる暗橙色溶液のスペクトル(図-2(b))から着色種はトランス-ケト型であることが分った。さらに光照射後の溶液を一度暖めて得た黄色溶液と同じアニルのトリフロロエタノール溶液とのスペクトルは本質的に同等であることが認められた。(図-2(c))。

すなわち強い水素結合性をもつトリフロロエタノール中でアニルはシス-ケト型で存在すると思われるので、光照射の温度上昇にともなわねる黄色の着色種はシス-ケト型であることが確かめられた。シス-ケト型はまたアニルのメチルペンタン溶液に少量の酸を加えた時にも生成するが、このものは光照射によって全く変化しないこ

とが分り, 次のような反応はあり得ないことになる。

そこで, 光照射によって生じる着色種はトランス-ケト型であり, これは熱的にシス-ケト型に異性化しさらに水素移行によってエノール体にもどる下式の機構が妥当であるとしている。

またニトロサリチリデンアニルは強い酸性を示し無極性溶媒中でもほとんどシスケト型で存在し, 強い水素結合のためもはや光照射によっても発色しないことも確かめられた。

このようなホトクロミズムを示すサリチリデンアニルにアクリジンのような水素受容性分子を共存させると, 着色種の寿命が長くなりまた可視光照射によってもとにもどすことが可能になることが見出され, 光発消色性記録体への応用も試みられている¹⁵⁾。

3. o-ニトロベンジル化合物

2-(2',4'-ジニトロベンジル)-ピリジン (α -DNBP) の無色結晶は室温でホトクロミズムを示し, 光照射によって紫色に着色する。初めベンジル基水素のピリジン窒素

への移行が考えられたが¹⁶⁾, その後低温剛性溶液も結晶と同様ホトクロミズムを示すこと¹⁷⁾, さらに異性体である 4-(2',4'-ジニトロベンジル)-ピリジン (γ -DNBP) も紫外光によって青色に着色し, 両異性体の N-オキシドにもホトクロミズムが認められることが分った¹⁸⁾。さらに種々のニトロベンジル化合物についての検討の結果, ホトクロミズム性を示すのに必ずしもピリジン核は必要でなく, オルトまたはパラ位の置換基によって十分に活性化されたベンジル炭素の水素とベンジル基のオルト位にニトロ基をもつような化合物はホトクロミズムを示

すことが判明した¹⁸⁾。次にその例をあげる。

そこでホトクロミズムの機構はニトロ基酸素への水素移行によるニトロ型からアシ型, アシ型アニオンへの異性化であることが分った。

また DNBP のホトクロミズム性に対する 溶媒 の 影響¹⁹⁾, 吸着状態での挙動²⁰⁾に関する報告もある。

4. ホトクロミズム性の染料誘導体

アゾ染料溶液のホトクロミズム性は古くから研究されている。たとえば *p*-アミノアゾベンゼンのベンゼン溶液に可視光を照射すると吸収スペクトルは変化し, 光のしゃ断によってすみやかにもとにもどる²¹⁾。このホトクロミズムは光照射によって一部シス異性体が生成しトランス体と光化学平衡となり, 光をさえぎるともとの安定なトランス体にもどるためと考えられている。このようなシストランス異性化によるホトクロミズムはチオインジゴのベンゼン溶液にも認められるが²²⁾, 一般に光による一方向への異性化度は小さく, 両異性体間の光吸収域の差も少ない。

ところで鴨川らはアゾベンゼン, チオインジゴをふくむ高分子化合物の合成研究を行ないホトクロミズム性をもつ高分子, 繊維への応用を検討している^{9), 23)}。すなわち次のような二通りの方法によってホトクロミズム性高分子を種々合成した。

1) ホトクロミズム性をもつビニルモノマーを合成

し、この重合によって高分子体を得る。

2) 母体となるポリマーにホトクロミズム性化合物を反応させ、高分子体にホトクロミズム性を与える。

たとえば、*p*-アミノスチレンのジアゾニウム塩とアニリンとから 4-ビニル-4'-アミノアゾベンゼン (5), ヒドロキシスチレンとジアゾニウム塩とから 3-ビニル-4-ヒドロキシアゾベンゼン (6), N-ヒドロキシメチルアクリルアミドとアミノアゾベンゼンとから N-アクリルアミドメチルアミノアゾベンゼン (7) を合成した。

さらに、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸エステルとの共重合を行ない、ホトクロミズム性高分子を得た。

また、モノマー合成と同様の方法によってポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-N-ヒドロキシメチルアクリルアミドとジアゾニウム塩もしくはアゾベンゼンとの反応によって母体ポリマー側鎖にホトクロミズム性基を導入している。

さらに、チアジン系化合物のチオニン(8), メチレンブルーなどの水溶液は適当な還元剤の存在下で光によって容易に還元されて脱色することはよく知られているが²⁴⁾, アゾベンゼン系の場合と全く同様にしてチオニン系ホトクロミズム性高分子を合成した。

これらの溶液およびフィルム状態におけるホトクロミズムを検討している。たとえばアゾベンゼン系ポリマーは 100W 電灯光の照射によって吸収スペクトルに変化が見られ、またモノマー、マトリックスポリマーの種類によってかなりの影響を受け、ある場合にはポリマーの光照射後の退色速度はモノマーの場合より早いことが分った。図-3 にモノマーとポリマーのベンゼン溶液中における吸収スペクトルを、図-4 に光照射後の吸収スペクトルの時間変化を示す。

(—) 4-ビニル-4'-ジメチルアミノアゾベンゼンとスチレンとの共重合体(1:9)
(---) 4-メチル-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン
(I, II) は照射前, (I', II') は照射後

図-3 ポリマーとモノマーの吸収スペクトル

(—) 4-ビニル-4'-ジメチルアミノアゾベンゼンとスチレンとの共重合体(1:9)
(---) 4-メチル-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン
(I, II) はフィルム, (I', II') はベンゼン溶液

図-4 光照射後の暗所における吸収スペクトルの変化

表-1

ポ リ マ ー	状 態	吸収極大 (m μ)	照射時間 (分)	吸光度比 ($E_{\max}^L/E_{\max}^D$)	50%回復 (分)
N-アクリルアミドチオニン (AMT)-アクリルアミド (AM) 共 重 合 体	水溶液	603	10	0.162	5
AMT-AM-メチロール アクリルアミド共重合体 + PVA (1:1)	フィルム	612	30	0.083	400
AMT-AM 共重合体 + PVA (1:10)	フィルム	612	5	無 色	60

チオニン系ポリマーにおいては、その水溶液中の第一鉄イオンおよびフィルム状態におけるポリビニルアルコールの存在はホトクロミズムの変化の速度を著しく向上させる。N-アクリルアミドチオニンポリマーのホトクロミズム性を表-1 に示す。

さらに、チオニン系とアゾベンゼン系ホトクロミズム性化合物の共存によって、光照射に対する感度、照射後の回復時間がそれぞれ異なるため、数段階にわたる色変化が可能となるなど興味深い現象が見出されている。

5. ジチゾン水銀錯体

微量金属の比色分析に使われるジチゾン (1,5-ジフェニルチオカルバゾン) の水銀錯体 (9) のベンゼン、クロロホルム溶液 (橙黄色) は日光、電灯光の照射によって紫色に着色し、暗所でもとにもどる²⁵⁾。水銀以外の金

図-5 吸収スペクトルの時間変化

属 Pd, Pt, Ag, Zn, Bi, Pb,

Cd などの錯体も合成され、溶液においてホトクロミズムが認められるが、固体では水銀錯体のみがホトクロミズムを示し、暗赤色の結晶は光照射によって紫がかった褐色に変化する。金属の種類による色の相違はほとんど無く、橙～赤色 $\rightleftharpoons$ 青～紫色の変化を示すが、退色速度は非常に異なり、 $\text{Cd} \sim \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Pt} \sim \text{Zn} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Hg}$ の順であった。また、 -80

$\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲ではサーモクロミズムは認められない。水銀、銀錯体のベンゼン溶液の光照射後の吸収スペクトルの時間変化を測定したところ一つの等吸収点が認められた。すなわち反応中間体は存在しないことが分った。

図-5 に水銀錯体の吸収スペクトルを示す。

さらに ESR シグナルも検出されないこと、酸・塩基の添加、極性溶媒によってホトクロミズム性は大きな影響を受け、光照射前の錯体には IR スペクトルによって強い水素結合が認められるが、照射後には弱くなっていること、さらに光照射後の退色速度は一次反応式にしたがい、系中の水により促進され、重水素化によって約 1/3 になることが明らかにされた。これらの結果からジチゾン水銀錯体のホトクロミズムは、 $\text{C}=\text{N}$ 結合のシストランス異性化と、これに続く水素移行の機構が最も妥当であると考えられている。

ジチゾン水銀錯体のホトクロミズム性の応用として、軍用のカムフラージュへの利用が試みられている⁸⁾。

たとえば酢酸セルロース繊維やナイロンに対する分散染料としての適用、さらにジクロル-s-トリアジン基を錯体に導入して反応性染料を合成し、ナイロンへの染料として検討されている。すなわち、ジフェニルチオカルバゾンと *p*-アミノフェニル酢酸水銀との反応で得られる *p*-アミノフェニルジチゾン水銀錯体 (10) に塩化シアマルを作用させ反応性染料 (11) を合成した。

ここに得た (11) によるナイロンの染色性を調べたところ、初めの分散過程で取り入れられた染料の約 50% はアルカリ処理によって固定されていることが分った。この染色繊維は光量、温度、繊維に含まれる水分の量によって橙色から灰色、青色にと変化する。

6. クロモン

芳香族ケトン類の中、2-ベンジル-3-ベンゾイルクロモン (12)、2-ベンジル-3-ベンゾイル-4-キノロン (13) の溶液はホトクロミズムを示し、室温で紫外光の照射により黄色から赤色に着色する²⁶⁾。このホトクロミズムはケト-エノール互変異性によるものである。

Ullman ら²⁷⁾は、(12) をテトラシアノエチレン (TCNE) の共存下に光照射すると 1:1 付加体となりトリエチルアミン、および酸処理によって新しいホトクロミズム性化合物、1,2-ジヒドロ-9-キサンテノン (14) が得られることを見出した。

(14) のベンゼン、クロロホルムなどの溶液は無色～薄桃色であるが、紫外光、直射日光を数秒間照射すると強く赤色に着色し、暗所におくとすみやかに退色する。

(14) はまたサーモクロミズムも示し、ジフェニルエーテル、酢酸溶液を 100°C に加熱すると赤色となり冷却すると無色にもどる。しかし水分を含むか、微塩基性の溶媒、メタノールジメ、チルホルムアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの (14) 溶液は暗所でも強く着色し、これは紫外、可視光によって簡単には変化しない。また DMSO 溶液は塩酸、アルカリの添加によって影響を受けないが、メタノール溶液は鉱酸、トリフロロ酢酸の添加で無色にもどり、(14) の炭化水素溶液と同じホトクロミズム性、吸収スペクトルを示すことが分った。さらに無色のクロロホルム溶液は 4.50 μ に弱い吸収しか示さないのに対し、DMSO 溶液 (赤橙色) は 4.55~4.65 μ に強いニトリル基の吸収を示し、着色種は DMSO 中ではほぼ完全にイオン解離するほど強い酸性を示し、このイオンはニトリル基の電荷が強く非局在化している構造をしていることが分る。

そこでこの強酸性を示す着色種はシクロヘキサジエンの開環したトリエン構造をもつ (15) と考えられた。

さて (15) には次のような 4 種の異性体が考えられるが、(15) は金属イオンとキレート環をつくることから、

ヒドロキシメチレン基はクロモンのカルボニル基と水素結合するような(A), (C)の配置をしていると思われる。さらに 3-ベンゾイル-2-メチルクロモンと TCNE とのアルカリ縮合で得られる赤色結晶のエノール型トリエン(16)は加熱によっても光照射によっても環化してジヒドロキサンテノンになることは認められず, (16)は立体障害のない(C)か(D)の構造を(15)は(A)の構造をしていることが明らかになった。

ところで(14)の炭化水素溶液に -196°C で紫外光照射したところ, 溶液は青色となり室温における色とは違っていた。この剛性溶液は加温すると室温照射の際の色と同じになり, 可視光照射によって退色することが分った。そこで着色トリエン生成反応には, 熱的にも光化学的にも不安定な中間体(青色)の存在が考えられ, (17)のような不安定な all-cis 型がジエンの開環によって生成し, (17)は容易に立体配置を変えて(18)になると推定されている²⁷⁾。

7. スピロピラン

スピロピラン環を含む化合物には, 固体および溶液でサーモクロミズム, ホトクロミズムを示すものが種々知られている²⁸⁾。Heller ら²⁹⁾によって測定された 1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾスピラン(19)の光照射によって生じる紫色結晶の ESR の結果からビラジカルまたはイオンラジカル構造が着色種であると考えられたこともあったが, これは着色体と酸素との相互

作用であることが判明し, さらにインドリノスピロピラン溶液は光照射によって ESR を示さないことも分り³⁰⁾, 遊離基型の着色種は否定された³¹⁾。たとえば 1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾスピラン(19)には, ホトクロミズムのイオン機構にしたがって, 次のような着色種が考えられる³²⁾。

すなわち, 光照射によってスピロピラン環の C-O 結合のイオニック解裂によって開環し, 両性イオン(zwitterion)型のメソイオン構造(a), (b)もしくは非イオン性のメロシアン類似のキノイド構造(c)が生成する着色種と考えられる。またホトクロミズム性に対する溶媒, 温度の影響が大きく, 吸収スペクトルには濃度依存性が強く認められるので, 着色種は両性イオン型のもので, 溶液中ではいくつかの立体異性体と平衡状態にあり, 無極性溶媒中ではトランス異性体がまた極性溶媒中では二量体などの会合分子が主に寄与し, キノイド型は少ないと考えられている。立体異性体は下図のようなトランス型(A)とシス型(B)があり, それぞれ C_3 もしくは C_4 について 180° 回転した4つのものがある。

シス体においてはどの配置をとっても完全な平面構造とはなり得ず、いずれの場合もトランス体より高いエネルギーをもつが、トランス体における絶対配置を決めるには、立体障害、クーロン引力などが複雑にからみあって安定度が変わるので非常にむずかしい。

ところで、15, 16-ジメチルジヒドロピレン (20) は可視光の照射によってその色が消えて無色のメタシクロファン (21) になることが知られている^{2), 23)}。

このような逆ホトクロミズムはある種のスピロピラン化合物にも認められている³⁴⁾。1, 3, 3-トリメチルスピロインドリノ-2, 2'-ベンゾピラン-8'-カルボン酸 (22) の結晶は赤褐色で極性溶媒に溶け、溶媒により種々の色を呈する。これらの溶液は逆ホトクロミズムを示し、光照射によって無色となり、暗所でもとの発色も状態にもどる。この場合には 8'-位のカルボキシル基とピラン環の酸素原子間で水素移行が起こり、開環したメロシアニン色素型の着色種が安定化されているためである。

このように分子内の置換基により、無色のスピロピラン構造と着色したメロシアニン構造の安定度は大きく変化するが、6'-位置に水酸基をもつ (23) は無極性溶媒中でスピロピラン構造 (A) が安定で、極性溶媒では着色型 (B) の安定度が増す。さらに溶液にプロトン酸やルイス酸を添加すると新たに塩構造をした (C) が生成し、これは可視光の照射によって消色することが見出された³⁵⁾。

また、通常のサーモクロミズムを示すジ-β-ナフトスピロピラン (24) をシリカゲル、アルミナに吸着させると強く着色することは知られているが³⁶⁾、スピロピラン

のホトクロミズム性もシリカゲル、アルミナ、酸性白土などの吸着媒体に吸着した場合、溶液系における挙動と異なり、逆ホトクロミズムを示すことが分った^{37, 38)}。

たとえば (19) をシクロヘキサンに分散したシリカゲルに吸着させると赤色に着色し、可視光照射によって完全に消色し、暗所に放置するか紫外光照射によってもとの発色状態にもどる。

この他、高分子膜たとえばポリメタクリル酸メチル中のスピロピランのホトクロミズム性の研究³⁹⁾、金属イオンとキレート化するスピロピラン (25) の合成⁴⁰⁾、重合性スピロピラン (26) の合成とビニルモノマーとの共重合⁴¹⁾などの報告がある。

ホトクロミズム性スピロピラン化合物は、本来の光可逆的発消色性に加えて、その発色状態の安定化、定着法などが見出され、記録、消去が任意にできる光記録材料としての応用が検討されている^{5), 7), 42)}。

ところで、スピロピラン構造の半分の部分に相当する2H-クロメン化合物も、スピロピランと同様なC-O結合の解裂にともなうホトクロミズムを示すことが見出された⁴³⁾。

このようなシス-ジェノンと2H-ピランとの異性化は次のような場合にも知られている⁴⁴⁾。

また (27) のようなピラン化合物にもホトクロミズムは認められ、2H-クロメンとその誘導体に限らず、2H-ピラン骨格をもつ化合物に一般的に見られる現象のようである。

さらに多くの植物中に存在するクロメン、ピラン化合物 (lapachenole, evodione, xanthyletin, alloeovodionol, flindersine) などもホトクロミズムを示すことが分り、植物における光化学反応における役割の解明に期待が寄せられている。

8. テトラクロロ-1-ケト-ジヒドロナフタリン

Marckwald⁴⁵⁾ によって始めてそのホトクロミズム性が見出されたβ-テトラクロロ-1-ケト-ジヒドロナフタリン (β-TKN) (28) は光照射によって無色の結晶が紫

色に着色し、暗所に放置すると退色する。(28) の四塩化炭素溶液は室温でまたアルコールの低温剛性溶液もホトクロミズムを示し、その吸収スペクトルは着色結晶の場合と同じであった⁴⁵⁾。(28) の異性体である黄色結晶のα-TKN (29) はホトクロミズムを示さないが、光照射によって同じ吸収スペクトルを示すようになる。

これらの結果、励起分子がナフチルオキシ基と塩素とに解離するラジカル機構が考えられ、遊離基の生成は、トリフェニルメチルラジカルとの反応による脱色、アクリルニトリルや酢酸ビニルの重合開始によって確認された。

9. ビス(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

ロフィン (2,4,5-トリフェニルイミダゾール) (30) を酸化して得られるほとんど白色の結晶 (31) およびその再結晶によって得られる淡黄色の結晶 (32) はたがいに異性体であり、(31) は固体でピエゾクロミズム、溶液でサーモクロミズムを示し、(32) は固体および溶液でホトクロミズム、室温以上でサーモクロミズムを示す。これらの可逆的変色現象は、林、前田によって詳細に研究され、最近の総合論文⁴⁶⁾にその成果がまとめられているので参照されたい。

異性体 (31), (32) はそれぞれピエゾ二量体、光二量体と呼ばれ、図示した構造と考えられている。光二量体のベンゼン溶液に光照射して赤紫色となった溶液は顕著な ESR シグナルを示し、暗所に放置すると退色にと

なって ESR の強度の減衰を示し、光照射によるラジカルの生成と暗所におけるラジカルの消失が確認された。また暗所における ESR シグナル強度の減衰速度は二次反応式に従うことが認められ、光照射後の赤紫色溶液の暗所における退色速度も、吸収極大 347 mμ の吸光度の時間変化を測定して二次反応式に従うことが分った。これらの結果、ビス(トリフェニルイミダゾリル)のホトクロミズムの機構は下式のように、光解離による 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル基の生成発色とラジカルの熱反応再結合による退色であることが明らかになった。

また (31) および (32) のサーモクロミズム、(31) のビエゾクロミズムも同じラジカル機構であることは、再結合の活性化エネルギー、サーモクロミズムの解離熱の測定結果から確認されている。

ところで、(32) は光照射下、約 $-70 \sim -150^\circ\text{C}$ の中間低温領域では発色を示さず、約 $-150 \sim -190^\circ\text{C}$ ではホトクロミズムによるラジカルの吸収極大が、室温のそれにくらべて長波長側に移動していることが認められた。このホトクロミズムの温度異常性は、始め二量体分子が 1 電子を失なって生じるカチオンラジカルによるものと考えられたが、その後の実験でカチオンラジカルであることは否定され、次のように説明されている。すなわち、室温で生じるラジカルはイミダゾール環とフェニル環が同一平面にないねじれ形ラジカルであるが、 $-150 \sim -196^\circ\text{C}$ の低温では平面形ラジカルが生成し、ラジカルの共鳴安定化が増大し、共役系の延長による吸収極大の長波長移動が起こる。

また、ロフィに類似した構造をもつ 2, 3, 4, 5-テトラフェニルピロール (33) の酸化生成物にも 2 種の異性体、光二量体およびビエゾ二量体があり、これらのホトクロミズム、サーモクロミズム、ビエゾクロミズムの機構は、ビス(トリフェニルイミダゾリル)の場合と同様に、テトラフェニルピロール遊離基 (34) の生成であることが明らかにされた。

(33)

(34)

10. そ の 他

メソイオン構造をとるシドノンの中、N-3-ビリジルシドノン (35) は固体がホトクロミズムを示す⁴⁷⁾。溶液においては不可逆的な色変化が見られることが多く、ホトクロミズムは示さない。ハロゲン化アルカリの場合と

(35)

同じような着色中心が生成する不安定中間体による発色機構も考えられているが確定的ではない。

ジメチレンコハク酸無水物の芳香環置換体であるフルギド (fulgides) の結晶は黄赤色で、光照射によって深色化が起こる。このホトクロミズムの機構は下式のような環生成によるものと考えられている⁴⁸⁾。

Thermochromic ethylenes と総称される化合物の中、ビانسロン (36)、ビクサンチレン (37) は溶液が低温でホトクロミズムを示す。X 線回折によってこれらの分子は図-6 のような二重折れ曲り構造をしており、ホトクロミズムに著しい分子形結晶構造の変化はともなわな^い⁴⁹⁾⁵⁰⁾。ホトクロミズム機構に三重項状態が考えられて

(36)

(37)

いるがまだ確定的でない。

あ と が き

現在の色材工業は、一定の光に対しては不変色であることが基本となつての製品化だが、複雑化する商品は

図-6 ピクサンチレンの分子構造

らんのためには逆に一定の光によつての、可逆的変色も必要となる。

そこで内外の文献をまとめ、その基本となるホトクロミズム性について述べた。

文 献

- 1) W. Marckwald, Z. Physik. Chem., 30, 140 (1899)
- 2) V. Boekelheide et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 1695, 1704, 1709 (1969)
- 3) 小林道夫, 化学, 19, 18 (1967)
R. Exelby, R. Grinter, Chem. Revs., 69, 247 (1965)
E. Fischer, Fortschr. Chem. Forsch., 7, 605 (1967)
林 太郎, 前田侯子, 化学の領域, 22, 1 (1968)
- 4) J. H. Day, Chem. Revs., 63, 65 (1963)
- 5) 友田宜忠, 染料と薬品, 13, 361 (1968)
- 6) Chem. Eng. News, June 3, 53 (1963)
- 7) 井上英一, 工化, 72, 49 (1969)
- 8) W. H. Foster, Jr., J. Kazan, Textile Research Journal, 37, 376 (1967)
- 9) 鴨川博美, 染料と薬品, 13, 237 (1968)
- 10) T. Yoshizawa, G. Wald, Nature, 214, 566 (1967)
- 11) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1964, 2041, 2051
- 12) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, J. Phys. Chem., 66, 2442 (1962)
- 13) J. Bregman, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1964, 2068, 2086
- 14) R. S. Becker, W. F. Richey, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1298 (1967)
- 15) E. Inoue, H. Kokado, I. Shimizu, K. Yoshida, Photo. Sci. Eng., 11, 181 (1967)
- 16) A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, S. W. Benewolenskaja, Chem. Ber., 58, 1580 (1925)
- 17) R. Hardwick, H. S. Mosher, P. Passailaigue, Trans. Faraday Soc., 56, 44 (1960)
- 18) J. D. Margerum, L. J. Miller, E. Saito, M. S. Brown, H. S. Mosher, J. Phys. Chem., 66, 2434 (1962)

- R. Hardwick, H. S. Mosher, J. Chem. Phys., 36, 1402 (1962)
- 19) 井上英一, 小門 宏, 吉田兼紀, 工化, 71, 1792 (1968)
- 20) G. Kortum, M. Kortum-Seiler, S. D. Bailey, J. Phys. Chem., 66, 2439 (1962)
- 21) W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4641 (1968)
- 22) G. M. Wyman, W. R. Brode, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1487 (1951)
- 23) H. Kamogawa, M. Kato, H. Sugiyama, J. Polym. Sci., Part A-1, 6, 2967 (1968)
- 24) E. Rabinowith, J. Chem. Phys., 8, 551 (1940)
- 25) L. S. Meriwether, E. C. Breitner, C. L. Sloan, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4441 (1965)
L. S. Meriwether, E. C. Breitner, N. B. Colthup, ibid., 87, 4448 (1965)
- 26) K. R. Huffman, M. Loy, E. F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5417 (1965), ibid., 88, 601 (1966)
- 27) K. R. Huffman, M. Loy, W. A. Henderson, Jr., E. F. Ullman, J. Org. Chem., 33, 3469 (1968)
- 28) E. Fischer, Y. Hirshberg, J. Chem. Soc., 1952, 4522
- 29) C. A. Heller, D. A. Fine, R. A. Henry, J. Phys. Chem., 65, 1908 (1961)
- 30) Y. Hirshberg, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2304 (1956)
- 31) Y. Hirshberg, E. Fischer, J. Chem. Soc., 1954, 3129
Y. Hirshberg, S. I. Weissman, J. Chem. Phys., 28, 739 (1958)
- 32) J. B. Flannery, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 90, 5660 (1968)
- 33) U. S. P., 3,390,192; C. A., 69, 107612°, (1968)
- 34) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 日化, 88, 1127 (1967)
- 35) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 日化, 89, 755 (1968)
- 36) A. Schönberg, A. Mustafa, W. Asker, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2876 (1951)
- 37) T. R. Evans, A. F. Toth, P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5060 (1967)
- 38) 井上英一, 小門 宏, 小林 肇, 工化, 71, 1288 (1968)
- 39) Z. G. Gardlund, J. Polym. Sci., Part B, 6, 57 (1968)
- 40) J. P. Philips, A. Mueller, F. Przystal, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4020 (1965)
- 41) P. H. Vandewijer, G. Smets, J. Polym. Sci., Part C, No. 22 (pt. 1), 231 (1967)
- 42) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 工化, 70, 2344 (1967); ibid., 71, 1449 (1968)
- 43) R. S. Becker, J. Michl, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5931 (1966)
R. S. Becker, Jaroslav Kolc, J. Phys. Chem.,

- 72, 997 (1968)
- 44) E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink, G. Zimmer, J. Amer. Chem. Soc., 88, 619 (1966)
- 45) G. Scheibe, F. Feichtmayr, J. Phys. Chem., 66, 2449 (1962)
- 46) 林 太郎, 前田侯子, 日化, 90, 325 (1969)
- 47) F. I. Metz, W. C. Servoss, F. E. Welsh, J. Phys. Chem., 66, 2446 (1962)
- 48) A. Santiago, R. S. Becker, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3654 (1968)
- 49) E. Harnik, G. M. Schmidt, J. Chem. Soc., 1954, 3295
- 50) J. F. D. Mills, S. C. Nyburg, ibid., 1963, 308

業界ニュース

中小企業共同研究委員会 44. 6. 19 日塗検(東)

1. 角野通産省担当官および豊田日塗検常務理事の趣旨説明と研究題目の選定協議。

2. 研究実験する具体的条件の打ち合わせ。

東部技術協議会 44. 6. 19 日塗工(東)

1. 塗料工業における公害対策(案)の説明

2. 危険物対策について

3. 中小企業共同研究について

4. 建設省建築研究所における防火材料認定試験について

5. 日本防錆技術協会における大気曝露試験センター設置に関する委員派遣について

6. 塗料用標準色見本帖(46年度)企画委員会の報告

7. 塗料の適正価格についてその対策協議

8. 塗料一般試験方法(JIS K 5400)の改正について

9. 水使用合理化に関する講習会の案内

西部技術協議会 44. 6. 20 日塗工(西)

東部技術協議会における議題と同じ

軽工技審顔料分散専門(委)(長油性フタル酸樹脂塗料)

44. 6. 23 日塗工(西)

同 上 (ラッカーエナメル)

44. 6. 24 日塗工(西)

同 上 (アクリル樹脂塗料)

44. 6. 26 日塗工(西)

同 上 (エマルジョン塗料)

44. 7. 7 日塗工(西)

以上いずれも趣旨説明ののち配合, 分散方式, 仕込方法および分散の判定方法について協議した。

軽工技審顔料分散専門(委)(中油性フタル酸ワニス)

44. 6. 23 日塗検(東)

1. 顔料分散専門委員会設置の趣旨説明

2. 実験塗料組成, 分散方式, 分散機の仕込方法, 分散の評価方法について

軽工技審顔料分散専門(委)(アミノアルキドニス)

44. 6. 27 日塗検(東)

同 上

塗料試験方法研究会第4分科会

44. 6. 30 日塗検(東)

1. 塗膜欠陥の評価方法(案)の検討

2. 塗膜のふくれを光学的に測定する方法について講演

東部技術協議会 44. 7. 16 日塗工(東)

1. 引火点・燃焼継続点・燃焼熱の測定結果の説明

2. 20リットルペール缶の強度試験結果の説明

3. 中小企業共同研究に関する説明および報告

塗料試験方法研究会第4分科会

44. 7. 17 日塗検(東)

1. 塗膜欠陥の評価方法(案)の検討

塗料試験方法研究会測色委員会

44. 7. 17 日塗検(東)

色差ペアー実験の結果の報告と検討

軽工技審顔料分散専門委員会(アクリル樹脂塗料)

(第2回)

44. 7. 18 日塗工(西)

1. 前回議事録の確認ののち塗料部会の報告

2. 実験計画法についてボールミルおよびサンドグラインドミルの装置条件, 操作条件, 分散ペースの配合について検討した。

軽工技審顔料分散専門委員会(ラッカーエナメル)

(第2回)

44. 7. 22 日塗工(西)

同 上

西部技術協議会

44. 7. 23 日塗工(西)

東部技術協議会と同じ