

逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型 フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の酸化還元特性

¹青学大理工

○新井夏帆¹, 山本将也¹, 武藤克也¹, 阿部二郎¹

Redox properties of binaphthyl-bridged phenoxyl-imidazolyl radical complex showing negative photochromism

○Kaho Arai¹, Katsuya Yamamoto¹, Katsuya Mutoh¹, Jiro Abe¹

¹Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Photochromism shows the reversible color change upon light irradiation. The photochromic imidazole dimers generate the colored biradical upon UV light irradiation. This photochromic behavior is attributed to the photoinduced homolytic bond cleavage of the C–N bond between the imidazole rings. On the other hand, it is reported that the C–N bond cleavage is also observed by the electrochemical reduction. That is, the imidazole dimers are unique molecules showing both photochromic and electrochromic reactions. In this study, we revealed the redox properties of the negative photochromic BN-PIC by spectroelectrochemistry. The stable colored form of BN-PIC isomerizes to the metastable colorless form via the biradical upon visible light irradiation. It was revealed that the bond cleavage reaction of this negative photochromic molecule proceeds by electrochemical reduction.

【序】 フォトクロミズムとは光照射によって生じる可逆的な色調変化のことを指す。通常の正フォトクロミズムでは紫外光照射により無色状態から着色への異性化が起こる一方、逆フォトクロミズムでは可視光照射で着色状態から無色への異性化が起こる。近年、我々はビラジカルを経由する逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (BN-PIC) を開発し、光照射によって得られる無色体が高速な熱戻り反応を示すことを明らかにした。結合解離反応は主に HOMO–LUMO 遷移に起因される S_1 状態から進行する。また、先行研究において、正フォトクロミズムを示すイミダゾール二量体の電気化学特性が報告されている。これらの分子の電気化学的一電子還元により、イミダゾール間の C–N 結合が自発的に開裂することでラジカルアニオンを生じ、さらに一電子還元が起こることで速やかにジアニオンを生成する。ジアニオンを酸化すると一つの酸化ピークが観測され、その電位において二電子酸化が起こり、ビラジカルが生成される。一方、逆フォトクロミック分子である BN-PIC の電気化学特性は現在明らかにされていない。本研究では、BN-PIC の着色体および無色体の HOMO と LUMO のエネルギー準位の直接的観測と、電気化学特性を調べることを目的とし、BN-PIC の電気化学測定を行った。

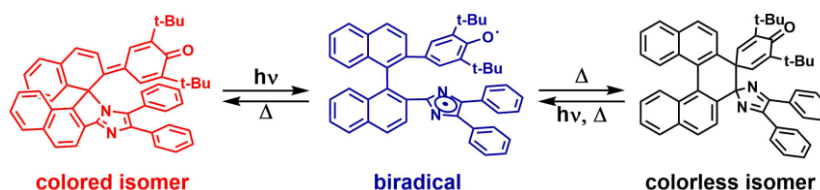


Figure 1. Photochromic reaction of BN-PIC.

【結果・考察】BN-PIC の最安定種である着色体を TBAPF₆ アセトニトリル溶液に溶解したものを試料溶液とした。無色体は着色体に 400-700 nm の白色光を照射することで得られた。それぞれの異性体についての電気化学特性を明らかにするために、それぞれの異性体について三電極系でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。電位を卑側に走査することで、着色体と無色体のどちらの異性体においても不可逆な還元ピークが観測された。それぞれの還元電位は -1.2 V、-1.8 V (vs. Fc/Fc⁺) であり、無色体は着色体よりも卑側に還元ピークを持つことが明らかになった。一方、着色体と無色体の酸化過程においてあらわれる酸化ピークは 0.86 V、1.04 V (vs. Fc/Fc⁺) に観測された。このことから、着色体と無色体の HOMO-LUMO ギャップは 2.0 eV、2.8 eV と算出され、HOMO および LUMO のエネルギー準位が実験的に明らかになった。また、還元過程について分光電気化学測定を行うことで、各電位での吸収スペクトル変化を調べた。それぞれの還元電位において、着色体のスペクトルに表れる特徴的な可視領域の吸収帯は減少し、着色体および無色体において新たに 400 nm に吸収をもつ、互いに類似した形状のスペクトルが得られた。これらの吸収スペクトルは HABI 誘導体のジアニオンのスペクトルに類似していることから、着色体と無色体では共に C-N 結合が開裂することで、同一のジアニオンが生成することが示唆された。ジアニオンを酸化すると二つの酸化ピークがあらわれ、段階的に酸化されていることが明らかになった。この段階的な酸化は BN-PIC の非等価なラジカル部位に由来すると考えられる。一段階目の酸化ピークが表れる電位を印加し続けると、650 nm 付近の吸収が増加した。DFT 計算の結果との比較から、フェノキシラジカルとイミダゾールアニオンから構成されるラジカルアニオンが生成していることが考えられる。二段階目の酸化が起こる電位においては、650 nm 付近の吸収が徐々に減少することが確認できた。この電位において、ラジカルアニオンの一電子酸化で短寿命ビラジカルが生成したのち、速やかに無色体および着色体を生成していると考えられる。以上のことから、逆フォトクロミック分子の C-N 結合開裂は電気化学的に生じることが明らかとなった。

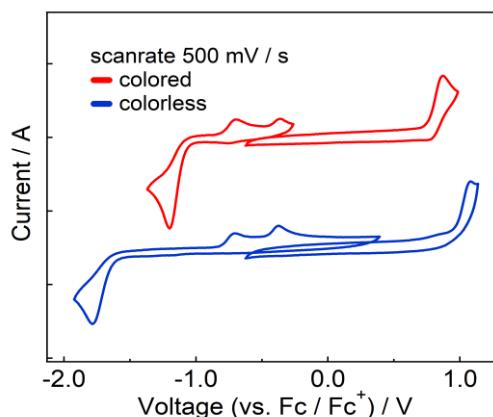


Figure 2. Cyclic voltammogram of the colored and colorless isomer of BN-PIC.

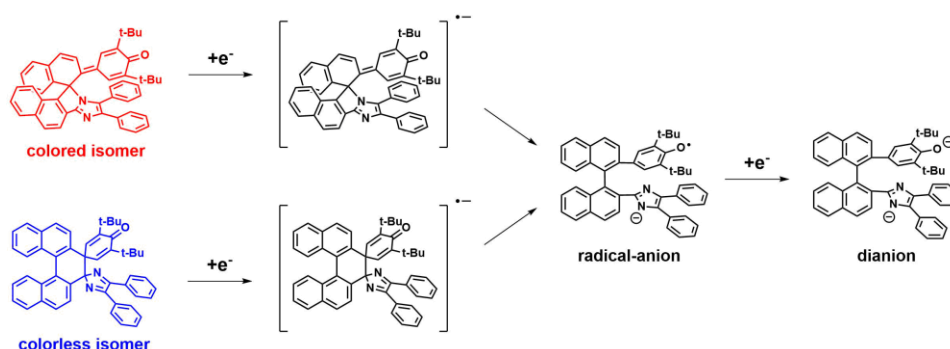


Figure 3. Electrochemical reduction behavior of BN-PIC.

【参考文献】

- [1] E. W. Oliver, D. H. Evans, J. V. Casper, *J. Electroanal. Chem.* **403**, 153 (1996).
- [2] K. Mutoh, E. Nakano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **116**, 6792 (2012).
- [3] E. Nakano, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2288 (2014).
- [4] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 906 (2016).