

## アリール架橋型高速フォトクロミックラジカル複合体の エレクトロクロミック特性

<sup>1</sup>青学大理工

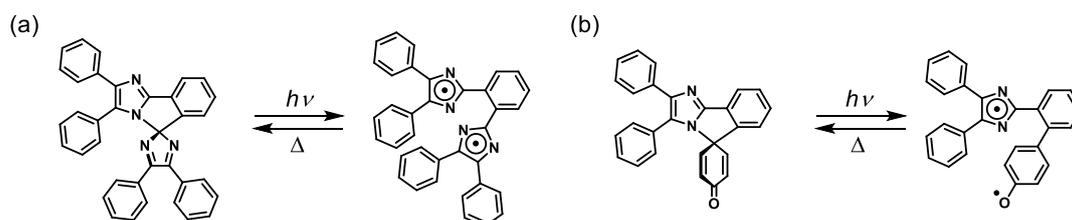
○山本将也<sup>1</sup>, 岡島元<sup>1</sup>, 坂本章<sup>1</sup>, 武藤克也<sup>1</sup>, 阿部二郎<sup>1</sup>

### Electrochromic properties of aryl-bridged fast-photochromic radical complexes

○Katsuya Yamamoto<sup>1</sup>, Hajime Okajima<sup>1</sup>, Akira Sakamoto<sup>1</sup>, Katsuya Mutoh<sup>1</sup>, Jiro Abe<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University, Japan

**【Abstract】** The aryl-bridged fast-photochromic radical complexes have been developed based on the idea to restrict the diffusion of photogenerated radicals by an aryl linker. The bond-breaking of these photochromic molecules can be triggered by the one-electron reduction not only by the photoexcitation. The electrochemically generated radical anion species spontaneously breaks the C–N bond and generates the dianion species by the subsequent reduction. The reduction process of imidazole dimers has been investigated by several papers, but the oxidation process has not been investigated because of the instability of the radical cation species. Herein, we found that the radical cation species is effectively stabilized by the introduction of an aryl-linker. Moreover, we determined the structure of the radical cation species with *in situ* resonance Raman spectroelectrochemistry.

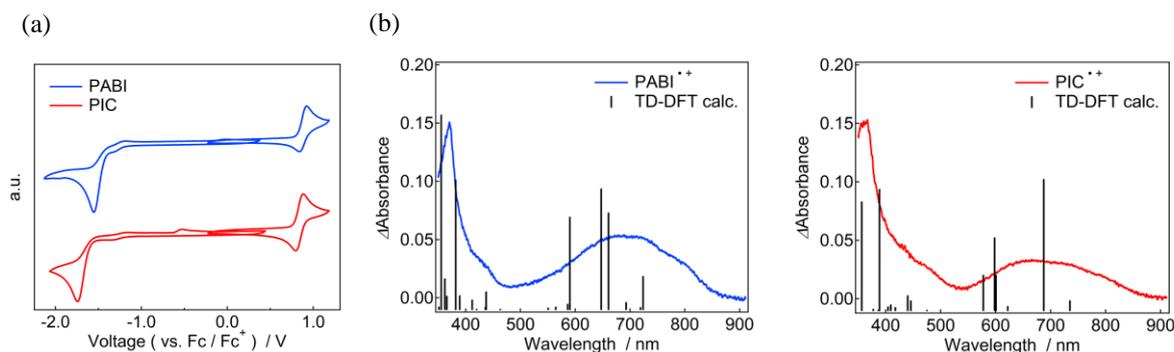
**【序】** ヘキサアリールビイミダゾール (HABI) は紫外光照射により可逆的にイミダゾリルラジカルを生成する T 型フォトクロミック分子である。我々は光照射により生成するラジカルを様々な架橋基によって架橋することでラジカル再結合反応の高速化を達成した。架橋基にアリール基を導入したペンタアリールビイミダゾール (PABI)<sup>[1]</sup>およびフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC)<sup>[2]</sup>は紫外光照射によってビラジカルを生成する。また、適切な置換基を導入することにより、ビラジカルを寿命を数十ナノ秒から数十秒まで調節することが可能である。



**Scheme 1.** Photochromic reaction schemes of (a) pentaarylbiimidazole; PABI and (b) phenoxy-imidazolyl radical complex; PIC.

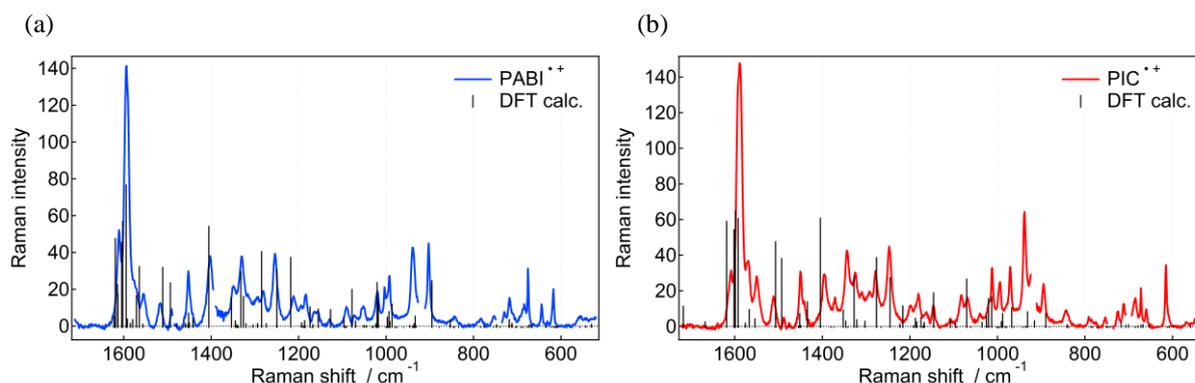
一方で、イミダゾール二量体の結合解離は光照射のみならず電気化学的な還元に対しても進行する<sup>[3]</sup>。1電子還元によって生成したラジカルアニオンは自発的にイミダゾリルラジカルとイミダゾールアニオンに解離し、イミダゾリルラジカルは速やかに還元され、最終的に2分子のアニオンを生成する。このようにイミダゾール二量体の還元過程は結合解離を伴った可逆的な過程であるが、酸化過程についてはラジカルカチオンが安定に存在できず、その構造や電気化学特性について明らかとされていなかった。本研究ではアリール架橋型高速フォトクロミックラジカル複合体の電気化学測定を行い、酸化過程においてエレクトロクロミズムを示すことを明らかにした。

【結果・考察】PABI および PIC の電気化学特性を調べるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。Figure 1a に示したように、電位を卑の方向に走査すると PABI では  $-1.6$  V、PIC では  $-1.8$  V (versus Fc/Fc<sup>+</sup>) に不可逆的な還元波が観測された。これまでに報告されているイミダゾール二量体と同様にラジカルアニオンの結合解離を経由し、ジアニオンが生成していると考えられる。一方で電位を貴の方向に走査すると PABI では  $0.88$  V、PIC では  $0.84$  V (versus Fc/Fc<sup>+</sup>) に可逆的な酸化波が観測された。PABI と PIC の酸化電位における紫外可視吸収スペクトルを Figure 1b に示す。1.2 V の定電位を印加したと同時に 500 nm から 900 nm の可視光領域にブロードな吸収が立ち上がり、無色から青緑色に呈色するエレクトロクロミズムを示した。量子化学計算の結果から、この可視光領域の吸収はラジカルカチオンの HOMO から SOMO への遷移に帰属されることが明らかとなった。



**Figure 1.** (a) Cyclic voltammograms of 1 mM PABI and PIC in degassed CH<sub>3</sub>CN containing 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> as an electrolyte. (b) UV-vis-NIR absorption spectra of PABI and PIC radical cation under the constant potential at 1.2 V versus Fc/Fc<sup>+</sup>.

電気化学的に生成されたラジカルカチオンの構造について議論するために *in situ* ラマン分光電気化学測定と量子化学計算による構造解析を行った。PABI および PIC のラジカルカチオンの共鳴ラマンスペクトルのいずれにおいても  $1370$  cm<sup>-1</sup> 付近に sp<sup>3</sup> 炭素まわりの振動に帰属されるラマンバンドが観測された。この結果からアリアル架橋型フォトクロミックラジカル複合体は電気化学的な酸化によって結合解離することなく安定なラジカルカチオンを生成することが明らかとなった。



**Figure 2.** Resonance Raman spectra and DFT calculation results (UB3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>) of electrogenerated (a) PABI and (b) PIC radical cation in degassed CH<sub>3</sub>CN containing 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> as an electrolyte excited with 633 nm visible laser under the constant potential at 1.2 V versus Fc/Fc<sup>+</sup>.

### 【参考文献】

- [1] H. Yamashita and J. Abe, *Chem. Commun.* **50**, 8468 (2014).
- [2] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4952 (2015).
- [3] K. Mutoh, E. Nakano and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 6792 (2012).