

## 光および電気化学的酸化により段階的に閉環するジアリールエテン二量体

(京大院工) ○佐竹 来実・大月 直人・東口 顕士・松田 建児

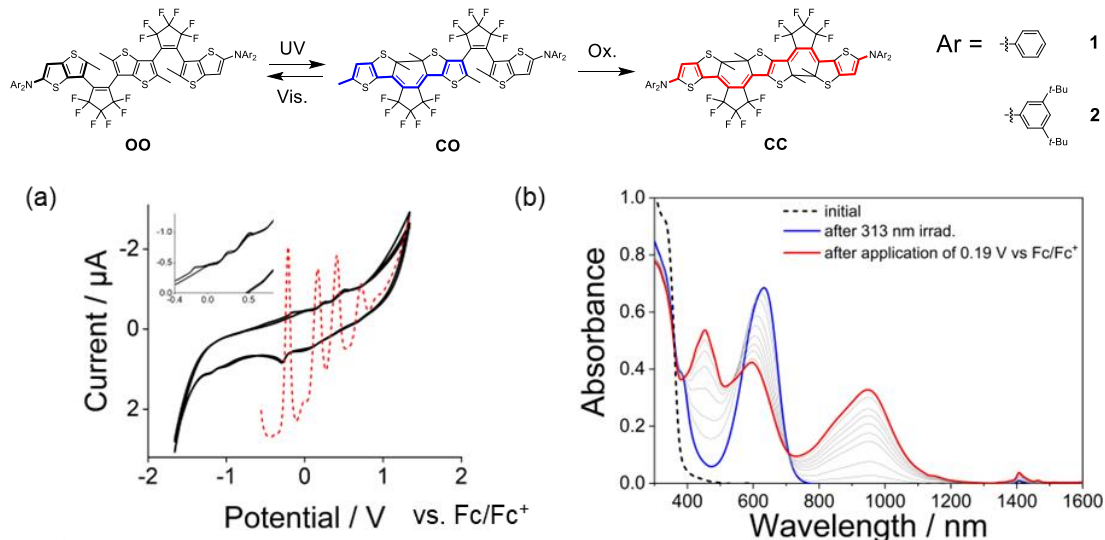
Diarylethene dimer showing stepwise ring-closing reactions by photoirradiation and electrochemical oxidation (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kurumi Satake, Naoto Ootsuki, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Diarylethene dimers are able to form the “co” isomer in which one unit is the closed-ring form upon photoirradiation. But, the “cc” isomer does not form because of excitation energy transfer. We aimed to obtain the cc isomer upon photoirradiation and subsequent electrochemical oxidation. An absorption band originated from co isomer appeared at 650 nm upon irradiation with 313 nm light. The band became small and new band originating from cc appeared at NIR region upon electrochemical oxidation.

**Keywords :** diarylethene; photochromism; electrochromism

二つのジアリールエテンを縮環させると、剛直な平面  $\pi$  共役が広がることから、原理上長い有効共役長が得られ、近赤外域に吸収帯を有することが期待される。しかし、ジアリールエテン二量体は、光反応により片方のユニットが閉環した“co”異性体を形成しうるが、両ユニットが閉環した“cc”異性体は一般には励起エネルギー移動のため形成されない。そこで、電気化学酸化閉環に着目した。<sup>1)</sup> 本研究では、光照射とそれに続く電気化学的酸化により cc 異性体を得ることを目指した。

化合物 **1** のベンゾニトリル溶液に紫外光を照射したところ、一閉環体 (**1co**,  $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ ) 由来と考えられる吸収バンドが現れた。CV と DPV により **1co** の第一酸化電位は  $0.17 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  と決定された (Figure 1a)。この紫外光照射後の溶液にさらに  $0.19 \text{ V}$  の電圧を印加したところ **1co** のバンドが減少するとともに  $\lambda_{\text{max}} = 948 \text{ nm}$  に新たなバンドが出現し、二閉環体 (**1cc**) の生成が示唆された (Figure 1b)。



**Figure 1.** (a) CV (black solid line) and DPV (red dashed line) of the UV irradiated solution containing **1oo** and **1co** and (b) change in absorption spectra of **1** upon UV irradiation and subsequent oxidation ( $0.19 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ) in  $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{PhCN}$ .

1) Y. Moriyama, M. Irie *et al. Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.