

π 共役を拡張したチエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成と光物性

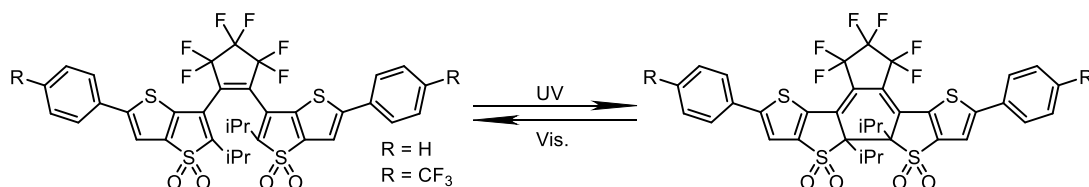
(立教大学¹) ○古仙 愛美¹・金子 響¹・西村 涼¹・森本 正和¹

Synthesis and Photophysical Properties of Diarylethene having Thienothiophene Rings with Extended π -Conjugation. (¹Rikkyo University) ○Manami Furusen,¹ Hibiki Kaneko,¹ Ryo Nishimura,¹ Masakazu Morimoto¹

When the diarylethene (DAE) molecules are packed in the antiparallel conformation and have the short distance between the reactive carbon atoms ($< 4.2 \text{ \AA}$) in crystal, the photocyclization reaction in the single-crystalline phase can proceed. However, there are few reported examples of Turn-on mode fluorescent DAE single crystals. In this study, we found that DAEs having benzothiophene dioxide, which are known to exhibit Turn-on mode fluorescence switching in solution, have the distance around 4.2 \AA between the reactive carbon atoms in the stable structure due to the steric hindrance between the hydrogen atom at 4-position of the benzothiophene ring and the fluorine atom of the hexafluorocyclopentene ring by quantum chemical calculations. Therefore, we think that by introducing a thienothiophene ring at the aryl position, which has a smaller ring size than benzothiophene and has no hydrogen atom to induce steric hindrance with the fluorine atom, the steric hindrance can be avoided. Hence, we tried to synthesize a photochromic DAE having thienothiophene rings, which is expected to undergo photochromism with Turn-on mode fluorescence switching ability in the crystalline state.

Keywords: photochromism; diarylethene; thienothiophene

結晶状態でアンチパラレル体でパッキングされ、反応点炭素原子間距離が 4.2 \AA 以内であるときジアリールエテンは結晶状態でフォトクロミズムを示す¹が、ジアリールエテン自身の蛍光特性を開環・閉環異性化で変化させる Turn-on 型の蛍光性ジアリールエテン結晶の例は極めて少ない。本研究では、溶液中で Turn-on 型の蛍光スイッチングを示すことで知られるベンゾチオフェンジオキソド骨格をもつジアリールエテンが、ベンゾチオフェン環の 4 位の水素原子とヘキサフルオロシクロペンテン環のフッ素原子の立体障害が原因で、安定構造の反応点炭素原子間距離が 4.2 \AA 前後になりやすくなることを量子化学計算により突き止め、それが原因で結晶中でフォトクロミズムを示さないことを見出した。そこで、ベンゾチオフェンよりも環のサイズが小さく、フッ素原子と立体反発を生じうる位置に水素原子を持たないチエノチオフェン環をアリール位に導入することで、立体反発を緩和し、結晶状態でフォトクロミズムを示すパッキングを取りやすくなると考え、以下に示す分子の合成を進めた。



1) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem Commun.* **2002**, 2804