

ジアリールエテン縮環二量体の二重閉環体

(京大院工¹・京大福井セ²) ○東口 顕士¹・佐竹 来実¹・大月 直人¹・松田 建児^{1,2}
 The Double Closed-Ring Isomer of a Diarylethene Fused Dimer (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*)
 ○Kenji Higashiguchi,¹ Kurumi Satake,¹ Naoto Ootsuki,¹ Kenji Matsuda²

Diarylethene dimers with a long spacer connecting the units can form the double closed-ring isomer, of which both the units are the closed-ring structure. However, the photochemical properties are estimated to be similar to the sum of comprising units due to the small electronic correlation. In this study, we discuss the near-infrared absorption character and its photoinduced ring-opening reaction of the double ring-closed product, which is a fused dimer in which two diarylethene units are connected by a conjugated structure.

Keywords : Diarylethene; Photochromism; Electrochromism; NIR absorption; Quantum yield

ジアリールエテン二量体を光異性化させる場合、ユニット間を繋ぐスペーサーが短ければエネルギー移動により二つ目の閉環が起こらず、長ければ両ユニットが共に閉環した状態をとり得るものの二重閉環体の長波長化は起こらない。本研究では、二つのジアリールエテンユニット同士の共役構造が繋がっている縮環型二量体 **1** (Fig. 1, R: N(*t*Bu₂Ph)₂)の二重閉環体の近赤外吸収と光開環反応を評価した。¹⁾

二重閉環体 **1-cc** は、**1-oo** 溶液への UV 照射による **1-co** への異性化、その後酸化剤 (magic blue) および還元剤 (FeCp*₂) の添加により得られ、逆相 HPLC により精製した。二重閉環体 **1-cc** は NIR 吸収を示した (Fig. 2, $\lambda_{\text{max}} = 945 \text{ nm}$)。量子収率は、まず絶対法により **1-co** の開環量子収率を求め ($\Phi_{\text{oo-co},580} = 0.0062$)、それを基準とした相対法により **1-cc** から **1-co** への開環量子収率 $\Phi_{\text{cc-co},1064} \sim 10^{-8}$ を得た。得られた **1-co** は通常のフォトクロミズムを示した。

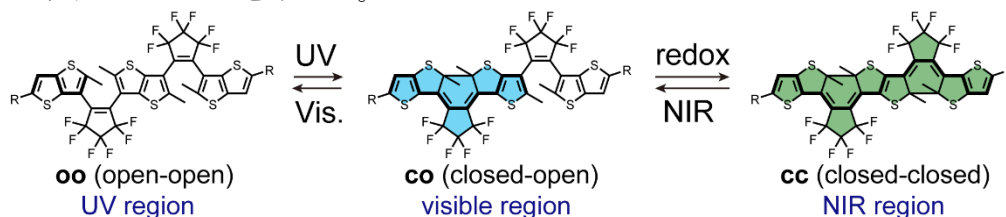


Fig. 1. Diarylethene fused dimer and the isomerization upon photo- and redox stimuli.

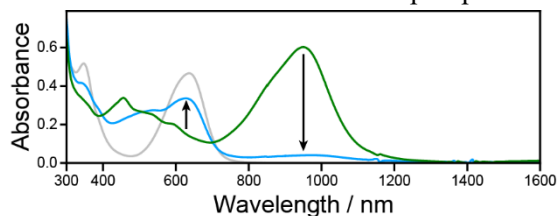


Fig. 2. An NIR-induced back reaction from the isolated **1-cc** to **1-co** in CH₂Cl₂.

1) K. Satake, K. Higashiguchi *et al.*, *under revision*.