

## ジアリールベンゼンの熱戻り反応におけるアリール基の二面角の影響

(阪市大工<sup>1</sup>・阪公大院工<sup>2</sup>) ○深田 鷹翔<sup>1</sup>・北川 大地<sup>1,2</sup>・小嶋 誠也<sup>1,2</sup>

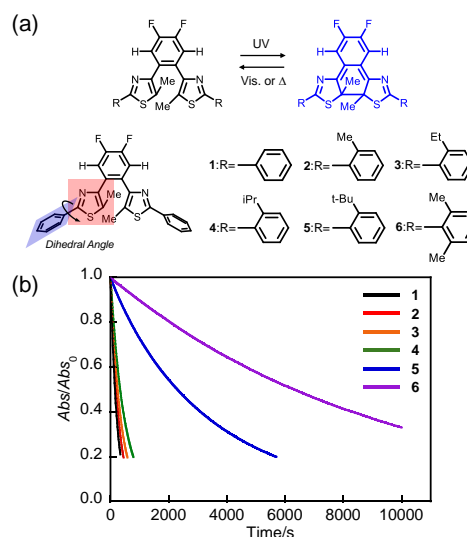
Effect of Dihedral Angle of Aryl Group on Thermal Back Reaction of Diarylbenzene

(<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Osaka City University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Oka Fukata,<sup>1</sup> Daichi Kitagawa,<sup>1,2</sup> Seiya Kobatake<sup>1,2</sup>

In 2019, we developed diarylbenzene (DAB) as a T-type photochromic molecule. When considering the application of T-type photochromic molecules, molecules with a thermal back reaction rate appropriate for the application are required. In this study, to clarify how the dihedral angle between the thiazole ring and the phenyl ring in the aryl group of DAB affects the thermal back reactivity, we synthesized DABs with various alkyl groups introduced at the ortho position of the phenyl group and evaluated their thermal back reactivity. As the results, it was found that the thermal back reaction rate became slower, as the dihedral angle increased. This would be due to the dihedral angle increases, the effective  $\pi$ -conjugation length becomes shorter, destabilizing the transition state and increasing the activation energy. The activation energy predicted by DFT calculations showed a similar trend, indicating that the effective  $\pi$ -conjugation length in the transition state plays an important role for controlling the thermal back reactivity.

**Keywords :** Photochromism; Diarylbenzene; Thermal Back Reaction; Dihedral Angle

2019 年、我々は T 型フォトクロミック分子としてジアリールベンゼン(DAB)を開発した。T 型フォトクロミック分子の応用を考えた際には、用途に応じた熱戻り反応速度を持つ分子が必要である。本研究では、DAB のアリール基におけるチアゾール環とベンゼン環の間の二面角が熱戻り反応性にどのような影響を与えるかを明らかにするため、フェニル基のオルト位に様々なアルキル基を導入した DAB を合成し、その熱戻り反応性を評価した。その結果、二面角が大きくなるにつれて、熱戻り反応速度が遅くなることがわかった。これは、二面角が大きくなるにつれて実効  $\pi$  共役長が短くなることで、遷移状態が不安定になり活性化エネルギーが増加するためであると考えられる。DFT 計算によって予測された活性化エネルギーも同様の傾向を示し、遷移状態における実効  $\pi$  共役長が熱戻り反応性を制御する上で重要な役割を果たしていることが明らかとなった。



(a) Molecular structures of DABs investigated in this work. (b) Absorbance decay profile of each molecule at 303 K.