

## ポリエン構造を持つジアリールエテン縮環体ダイマーの $\pi$ 共役特性評価

(京大院工) ○墨谷 祐希・東口 顕士・松田 建児

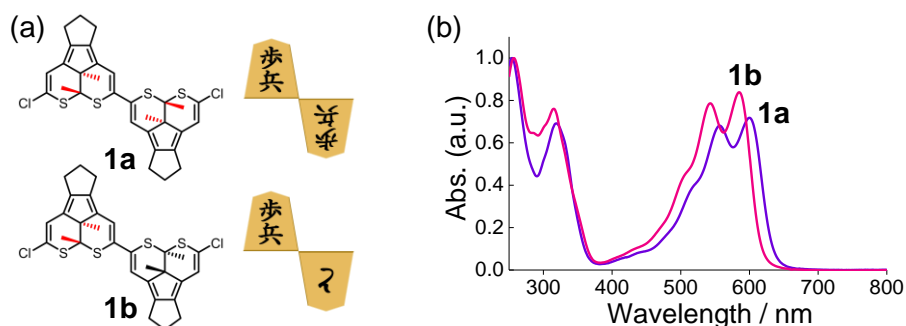
Evaluation of the conjugation system of diarylethene annulated dimer having polyene structure (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Youki Sumiya, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Diarylethene (DAE) is a well-known photochromic compound which shows cyclization/cycloreversion reaction. The annulated isomer of DAE is a non-photoreactive by-product of the photochromic reaction. The  $\pi$ -system of annulated isomer is a fully conjugated system similar to that of the closed-ring isomer. The front and back side of the annulated isomer was distinguishable by the perpendicularly bound two methyl groups on the conjugation plane. In this study, we synthesized the dimer of annulated isomer and investigated the conjugation properties from the viewpoints of UV-vis spectrum and radical exchange interaction. Two diastereomers were isolated by HPLC. The absorption maxima wavelengths differed by about 15 nm between the diastereomers.

**Keywords :** Diarylethene; Annulated Isomer; Exchange Interaction; Janus

ジアリールエテン (DAE) は開環体と閉環体の間で可逆な光異性化を示す。この光異性化反応の過程で、副生成物として光不可逆な異性体である縮環体が生成することが知られている<sup>1)</sup>。縮環体は閉環体とよく似たポリエン構造を持ち、共役面に垂直なメチル基により表と裏が区別できる。縮環体を二量化すると、構成ユニットの表裏の向きに応じて共役面外方向の構造がわずかに異なる 2 種類のジアステレオマーが生じる。本研究では実際に DAE 縮環二量体を合成し (Figure 1a)、吸収スペクトルおよびラジカル交換相互作用から共役に由来する物性を調査した。

DAE 縮環二量体は、末端クロロ型の縮環体モノマーからワンポットで宮浦ホウ素化・鈴木カップリングを行うことで合成した。ジアステレオマー混合物として得られた二量体を HPLC でそれぞれ単離した。可視域の吸収極大波長は 15 nm ほど異なっており (Figure 1b)、これは量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d)) によっても再現された。



**Figure 1.** (a) The structures and schematic drawings. (b) Absorption spectra in hexane.

1) M. Irie *et al.*, *Chem. Commun.* **1999**, 747.