

光および酸化の二段階刺激により共役系の伸長を伴って隣接ユニットがともに閉環する縮環ジアリールエテン二量体

(京大院工) ○大月 直人・東口 顕士・松田 建児

Preparaion of diarylethene dimer showing dual switching induced by photoirradiation and oxidation (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Naoto Ootsuki, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

A fused dimer of diarylethene is expected to have a long effective conjugation. But, such a type of fused dimer has not been obtained due to the excitation energy transfer in photoreaction. Therefore, we focused on electrochemical ring-closure using oxidation. In this study, we designed the fused diarylethene dimers with stepwise ring-closure by photoirradiation and oxidation. The dimer exhibited photochromism and new band appeared at visible region. Subsequent oxidation resulted in the appearance of a new band at NIR region and the visible-band decreased. The result means the formation of π -extended compound corresponding to the biclosed-ring isomer.

Keywords : diarylethene; photochromism; electrochromism

有効共役長の長い π 共役化合物は、可視から近赤外域に吸収帯を有する。ジアリールエテンが形成する剛直なオクタテトラエン型閉環体は、一般に 700 nm 程度が最長極大波長となる。二つのジアリールエテンを縮環させた場合、原理上さらに長い有効共役長が得られるが、光反応における励起エネルギー移動による反応抑制のため、これまでそのような縮環型二量体閉環体は得られなかった¹⁾。そこで、酸化を用いた電気化学閉環に着目した²⁾。本研究では光と酸化により段階的に閉環する縮環型ジアリールエテン二量体を設計・合成し、光化学・電気化学的特性を調べた。

化合物 **1** は紫外/可視光照射により一閉環体 (**1CO**, $\lambda_{\text{max}} = 684$ nm) を可逆に生成した。さらに、CV と DPV (Figure 1a) により求めた第一酸化電位 (0.19 V vs Fc/Fc⁺) にあたる電圧を印加することによって **1CO** のバンド ($\lambda_{\text{max}} = 684$ nm) が減少すると同時に $\lambda_{\text{max}} = 948$ 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)。

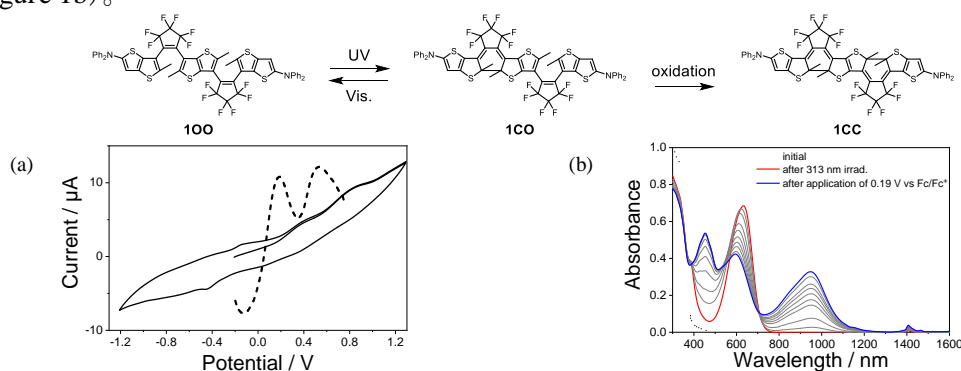


Figure 1. a) Cyclic voltammogram (solid line) and differential pulse voltammogram (dashed line) of **1CO** (vs Fc/Fc⁺). b) Change in absorption spectra of compound **1** (in 0.1 M TBAPF₆ / PhCN) by UV irradiation and subsequent oxidation (0.19 V vs Fc/Fc⁺).

- 1) K. Higashiguchi, K. Mastuda, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3537.
- 2) Y. Moriyama, M. Irie, et al. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3315.