

二種類の光異性化反応が可能な非対称なテトラアリーレンの合成と光化学物性評価

(京大院工) ○杉本 将崇・東口 顕士・松田 建児

Synthesis and investigation of photochemical properties of asymmetrical tetraarylene showing two types of photocyclization (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Masataka Sugimoto, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Tetraarylene composed of four thiophene is known to undergo photocyclization reactions at two pairs of 6π -electron systems. We aimed to design asymmetric tetraarylene capable of forming two types of the closed-ring isomer with different π -conjugation lengths. Only three types of conformer related to the photocyclization reactions. The relation between the conformer ratio and the photoreactivity was investigated.

Keywords : tetraarylene; photoisomerization; π -conjugation

フォトクロミック分子は光照射により可逆に異性体を生じる。4つのチアゾールユニットからなるテトラアリーレンは、紫外光照射により二組の 6π 電子系においてそれぞれ閉環することが報告されている¹⁾。

本研究では構造を非対称にすることで、二組の 6π 電子系から異なる二種類の閉環体を生成しうるテトラアリーレンを目指した。この二種類の閉環体が有する平面的な共役構造はそれぞれ異なるため、吸収極大波長及び色調も異なることが期待される。

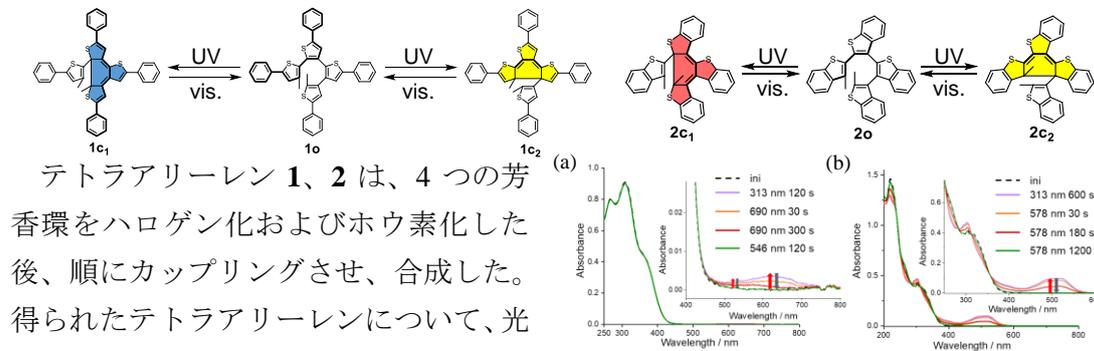
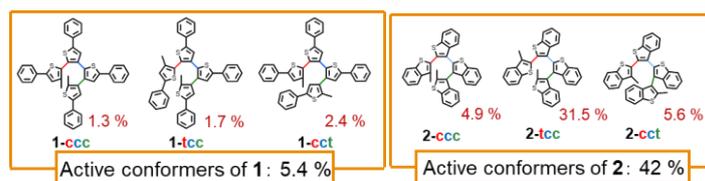


Fig. 1 Photochromism of (a) **1** and (b) **2**.

テトラアリーレン **1**、**2** は、4つの芳香環をハロゲン化およびホウ素化した後、順にカップリングさせ、合成した。得られたテトラアリーレンについて、光反応性を紫外・可視吸収スペクトルで評価した (Fig. 1)。

1 では、紫外光照射により、二種類の閉環体の生成が確認されたが、その変化はわずかであり、光反応性が低かった。一方、**2** では、光反応性の向上が見られたが、**2c1** しか得られなかった。また、各テトラアリーレンについて、量子化学計算によりコンフォーマー比率を算出し、光反応性との相関を明らかにした (Fig. 2)。



1) G. Gavrel and K. Nakatani et al. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 10111.

Fig. 2 The populations of conformers capable of photocyclization of **1** and **2** calculated by B3LYP/6-31G(d). c: cisoid, t: transoid