非対称ジアリールエテン二量体の光化学過程の速度論的解析

(京大院工) ○廣安八重・白方千裕・杉本将崇・東口顕士・松田建児

Kinetic Analysis of Photochemical Paths in Asymmetric Diarylethene Dimer (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) O Yae Hiroyasu, Chihiro Shirakata, Masataka Sugimoto, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

We prepared an asymmetric dimer composed of two diarylethenes showing different colors owing to their different π -conjugation systems. Photoreaction occurred at each unit and generated four types of isomers including the initial open-ring isomer. The color varied depending on irradiated wavelength and time. The photochemical behaviors in the units were evaluated by rate constants based on the obtained values of the photoisomerization and fluorescence quantum yields and lifetimes. The results indicate that the competing rate constants between photocyclization and energy transfer paths affected to the complex change in colors.

Keywords: Diarylethene; Quantum Yield; Rate Constant; Photoisomerization; Energy Transfer

ジアリールエテンは光反応に伴って π 共役系が変化するフォトクロミック化合物である。そのジアリールエテンをフェニレンで結合させた二量体は、光照射により片方及び両方のユニットが閉環した異性体を生成できる $^{1)}$ 。本研究では π 共役伸長の形式の異なるジアリールエテンを 2 つ結合させた非対称二量体の光反応性を検討した。

非対称二量体 **m-1** は、2-チエニルエテン誘導体と 3-チエニルエテン誘導体をそれぞれブロモ化したものを、dan 保護されたフェニレンジボロン酸を用いて二段階の鈴木カップリングをすることで得られた。溶液中での紫外光照射により開環体を含めて 4 種の異性体が生成し、照射波長や照射時間に依存して異なる色調を示した。各異性体の光異性化および蛍光量子収率や蛍光寿命を測定し、それらを元に速度定数を用いてモノマーユニットの光化学挙動を評価した。

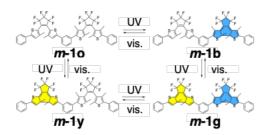


Figure 1. Photoisomerization of *m*-1.

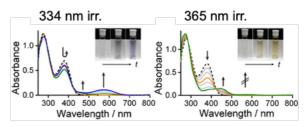


Figure 2. Absorption spectral changes of *m*-10 in CH₂Cl₂ upon irradiation with 334 and 365 nm lights. Inset shows the change in color of the solution along with the photochromic reaction.

1) Kobatake, S.; Irie, M. Tetrahedron 2003, 59, 8359-8364.