

リアル部位のコンフォメーションが影響を受け、光閉環反応性あるいは着色体の吸収極大位置の変化することが認められた。キラル結晶の形成を期待しているが、それにはまだ成功していない。

#### 4. ビス(2-チエニル)エテン単結晶の蛍光特性 (深港、河合、入江)

これまで開発してきたジアリアルエテンは、いずれもチオフェン環が3位の位置でエテン部に結合している。これらの分子結晶は、先にも述べたように光閉環反応量子収率がほぼ1で、蛍光を発することがない。蛍光性が、フォトクロミック反応に伴い変化する分子結晶の作成をめざして、チオフェン環が2位の位置でエテン部に結合したビス(2-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンを合成し、その結晶フォトクロミズムと蛍光特性を検討した。この分子は結晶状態において可逆的な光閉環/開環反応を示し、開環結晶からのみ蛍光が観測された。フォトクロミック反応に波長依存性が認められ、特定の波長の光によってのみ光着色が認められ、また蛍光特性も照射波長に依存した。X線構造解析により隣接分子が分子間スタッキングしており、そのことがフォトクロミズムの照射波長依存性を誘起していることが示唆された。

#### 5. 蛍光性ビスフェニルエチニルアントラセン基含有ジアリアルエテンの合成 (佐々木、河合、入江)

蛍光性がフォトクロミック反応に伴い可逆に変化する分子は、蛍光プローブ(FRETなど)あるいはマーキング分野への応用がある。これまでに、いくつか蛍光性が可逆に変化するジアリアルエテン分子が合成されてきているが、いずれもそれらの蛍光量子収率は低い。より高い蛍光量子収率をもつジアリアルエテン分子をめざして、ビスフェニルエチニルアントラセン基とジアリアルエテンとをスペーサー部をはさんで結合した分子を合成した。スペーサー部は、必須で、これがないとフォトクロミック反応が極端に抑制された。ジアリアルエテンには、2位にメトキシ基を導入して変換率の向上をはかった。その結果、ジアリアルエテン部が開環状態では、蛍光量子収率が0.7、閉環するとほぼ0となる分子の合成に成功した。メトキシ基の導入により、変換率も90%以上に向上させることが出来た。

#### 6. フェノール基をもつジアリアルエテンの酸化重合とフォトクロミック反応 (内田、高田、中村、入江)

フェノール基をもつジアリアルエテンを合成し、これらを酸化重合することによりフォトクロミックフィルムを合成した。メタフェノール基をもつジアリアルエテンから作成した高分子フィルムは、オルソフェノール基をもつ誘導体から作成したフィルムと比較し、より強く光着色した。これは、フィルム中におけるジアリアルエテン分子のコンフォメーションが、前者の場合に光反応しやすいコンフォメーションをとっているためと考えられる。これらのフィルムは、電解酸化反応によっても合成可能で、膜厚の制御されたフォトクロミックフィルム作成の一つの手段になる。