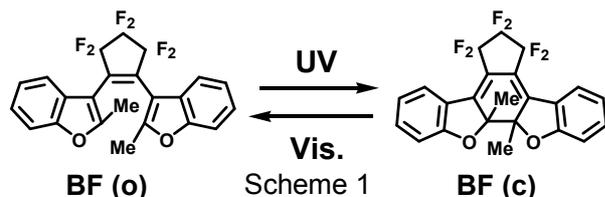


超高速時間分解分光によるジアリールエテン誘導体の フォトクロミック反応機構の解明

(阪大院・基礎工¹, 兵教大院², 阪市大院・工³, 立教大・理⁴)
 ○石橋千英¹, 谷 賢輔¹, 宮坂 博¹, 伊都将司¹, 山口忠承²,
 小畠誠也³, 入江正浩⁴

【序】 6π 電子環開閉反応によるフォトクロミズムを示すジアリールエテン・フルギド誘導体は、数ピコ程度の速い反応チャンネルを有し、高い熱的安定性と繰り返し耐久性を持つことから、フォトニクス分子材料への応用的観点からも注目されている。また光励起という時間原点を持って進行するフォトクロミック反応は、超高速時間分解分光による反応機構解明に適した系であり基礎的な化学反応ダイナミクスの観点からも興味深い系である。我々は多種のフォトクロミック反応ダイナミクスを、溶液、ポリマーフィルム、結晶等の状態で測定すると共に[1-5]、多くのジアリールエテンやフルギド誘導体の開環反応が高位電子励起状態を経由した逐次二光子吸収過程により大幅(50–100倍)に増大することなどを報告した[2-5]。

興味深いことに、多くの化合物の中でもベンゾチオフェン環を有するジアリールエテン誘導体では、開環体の励起状態の減衰に分子内振動に帰属されるビートが観測される [5]。また、この化合物では比較的大きな一光子開環反応収量を有する。本研究では、このようなビート信号と分子構造、また反応性との関係性を得るために、ベンゾフラン環を持つジアリールエテン誘導体(Scheme 1, **BF**)を対象として、そのフォトクロミック反応ダイナミクスを検討した。



【実験】 フェムト秒 OPA レーザー分光システム (300nm–3 μ m、パルス幅 150fs、数 μ J/pulse) を用い時間分解過渡吸収スペクトル、過渡吸光度の時間変化を測定した。

BF は、紫外光照射で閉環反応が進行し、黄色に着色する。閉環体に可視光を照射することで開環反応が進行し、元の無色透明の開環体に戻る。n-hexane 溶液中における定常光照射条件下での開環・閉環反応収率は、それぞれ 0.35 である。

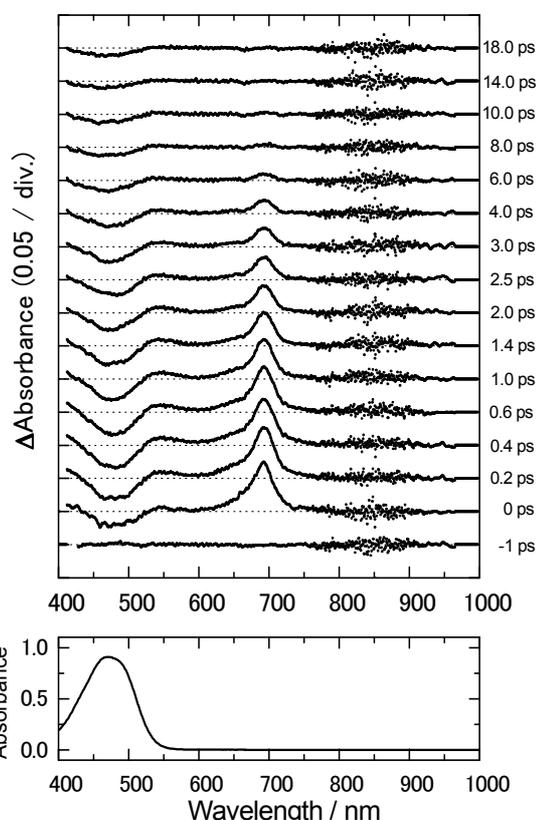


Fig. 1 Transient absorption spectra of **BF(c)** in n-hexane, excited with a 150 fs 480 nm laser pulse, and ground state absorption of **BF(c)**.

【結果】 Figure 1 には、フェムト秒パルス励起(480 nm exc. & 150 fs fwhm)による **BF(c)**の過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に、<430 nm と>540 nm の領域に励起状態の吸収帯が、480 nm 付近に基底状態のブリーチ信号が現れる。励起状態の吸収は時間の経過と共に減衰し、励起後約 20 ps 以降では完全に消失した。一方、ブリーチ信号は数~10ps 秒以内の時間領域で回復を示し、励起後約 20 ps 以降では負の一定成分を残した。この一定成分に対応する過渡吸収スペクトルは閉環体基底状態の吸収スペクトル形状と一致し、また紫外光を照射すると負の吸収は回復することから、開環反応によるものと結論できる。

より詳細な時間情報を得るために、いくつかの波長における過渡吸光度の時間変化測定を行った(Fig.2)。赤線はパルス幅を考慮に入れたコンボリューションカーブである。励起状態に対応した 690 nm では、ほぼ装置の応答関数で過渡吸収信号は立ち上がり、約 2.5 ps と 7.2 ps の二成分の指数関数でゼロまで減衰した(Fig.2(a))。一方、閉環体基底状態のブリーチ信号の 480 nm でも、同様の時定数、約 2.3 ps と 7.8 ps の二成分で信号が回復をした後、励起後約 20 ps 以降開環反応に起因した一定成分を残した(Fig.2(b))。詳細な解析の結果、早い成分は閉環体の励起状態の寿命に、遅い成分は励起状態から失活直後の閉環体基底状態の振動緩和と同定した。また、ブリーチ信号に観測される負の一定成分から開環反応収率を見積もると、(36±3)%となり、定常光照射条件下(35%)と一致した。

励起状態の吸収の減衰には、振幅は小さいが 36 cm⁻¹ の振動数を持つビート信号が観測された (Fig.2(Inset))。先述のように、このようなビート信号はベンゾチオフェン基を有する化合物でも観測されており、比較的剛直なアリアル基を有する系に特徴的であると考えられる。またこの系でも開環反応収率は 35%と他のジアリアルエテン誘導体と比べて比較的大きな値を持つ。現在までの preliminary な結果では、このビート信号はアリアル基の torsional な振動に対応することが示唆されており、このような分子運動が開環に重要な役割を果たしていることが示唆される。発表では、その他、閉環反応も含めたフォトクロミック反応機構について詳細に報告し、ベンゾチオフェン基をアリアル基としたジアリアルエテン誘導体の反応ダイナミクスと比較しながら議論する予定である。

【Reference】

- [1] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1875.
- [2] H. Miyasaka et al. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 753; M. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14764.
- [3] Y. Ishibashi et al., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2730.
- [4] Y. Ishibashi et al., *Chem. Phys. Lett.* 437 (2007) 243.
- [5] H. Miyasaka et al., *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003) 40.

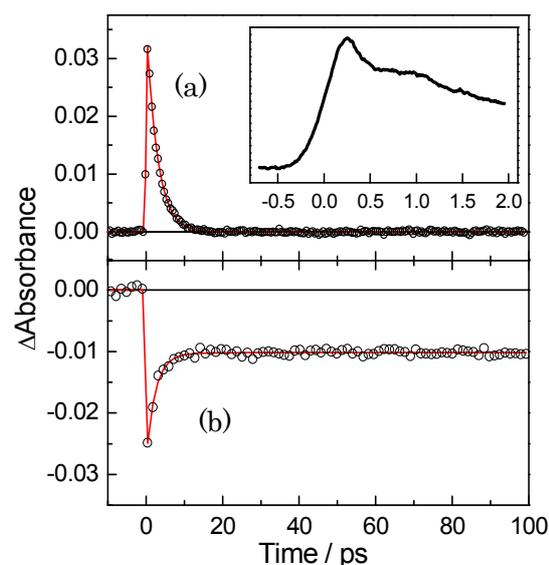


Fig.2 Time evolutions of transient absorbance of **BF(c)**, monitored at (a) 690 nm and (b) 480 nm and excited with a 150 fs 480 nm laser pulse. Inset: time profile at 690 nm short time range from -0.6 to 2.0 ps