

## 結晶相におけるジアリールエテン誘導体の 一光子フォトクロミック反応ダイナミクス

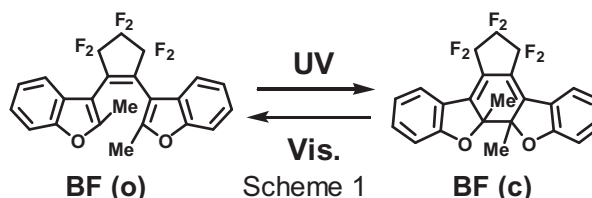
(阪大院基礎工<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 兵教大教育<sup>3</sup>, 阪市大院工<sup>4</sup>, 立教大理<sup>5</sup>)  
 ○齊藤久之<sup>1</sup>, 石橋千英<sup>1,2</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>, 山口忠承<sup>3</sup>, 小嶋誠也<sup>4</sup>, 入江正浩<sup>5</sup>

【序】ジアリールエテン誘導体は、両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が著しく高いフォトクロミック化合物であり、単結晶中においてもフォトクロミズムを示す。これらの反応に伴う結晶形状・形態が可逆的を利用しフォトメカニカル機能として作用させる研究も行われている[1,2]。一方、光励起によって進行するフォトクロミック反応は、反応の時間原点がフェムト秒といった高い精度で決定できるという特長を持つため、時間分解分光測定により反応ダイナミクスの詳細を直接検出し、反応機構の直接的解明が可能な系である。したがって、基礎的な観点からも、これらの系を対象とした測定から得られる結果は、C-C 結合の生成・開裂といった反応素過程を理解するためにも重要な情報を与えることが期待できる。

我々は溶液、ポリマー系等のジアリールエテン誘導体に対して、超高速時間分解分光により開環・閉環反応のメカニズムとダイナミクスを明らかにしてきた。今回は、結晶系でもフォトクロミック反応を行う Scheme 1 に示すジアリールエテン誘導体 (以下、BF と略す) に対して、閉環反応ダイナミクスの測定を行い、溶液系の結果と比較を行った。

【結果と考察】 Figure 1(a)と(b)には、それぞれ BF/KBr 結晶系と BF/n-hexane 溶液系の開環体をピコ秒パルスレーザー(355 nm exc. & 15 ps fwhm)励起し、得られた過渡吸収スペクトルを示した。それぞれの図の一番上は、定常状態における閉環体の吸収スペクトルである。

BF(o)/KBr 結晶系では、励起直後に 400 nm~700 nm の領域に正のブロードな吸収帯が現れ、時間の経過とともに閉環体の吸収に由来



するピークが現れた。一方、BF(o)/n-hexane 溶液中においても、励起直後より閉環体に由来した吸収帯が現れた。これらの結果から、どちらの系も少なくともピコ秒過渡吸収測定系の応答関数内で閉環体が生成することが明らかになった。

次に、より詳細に閉環反応機構を解明するために、フェムト秒パルス励起 (310 nm exc. & <30 ps fwhm) による過渡吸収測定を行った。Figure 2(a)に、フェムト秒パルス励起による BF(o)/n-hexane 過渡吸収スペクトルを示す。励起直後にかけて観測波長全域にわたって正の吸収が現れ、時間の経過とともにスペクトル形状が先鋭化していった。Figure 2(b)および(c)には、それぞれ観測波長 400 nm および 480 nm における励起直後の過渡吸光度の時間変化を示す。どちらも装置の応答関数で立ち上がり、400 nm においては迅速に減衰したが、閉環体の基底状態の吸収ピークである 480 nm においては、徐々に立ち上がっていった。両者の時間変化を一成分指数関数で解析した結果、立ち上がりと減衰の時定数はどちらも 300 fs 程度と求まり、閉環反応は 300 fs 程度で進行する結果が得られた。

開環反応に対しても、パルス幅 30 fs 程度のフェムト秒過渡吸収測定を行った結果、閉環体の励起状態吸収の減衰挙動に、60-70  $\text{cm}^{-1}$  程度の大振幅振動が観測された。この振動は、二つのアリアル基による反応の際の同旋的な分子内運動であることが示唆されており、反応に深く関与すると考えられる。しかし、閉環反応ではこのような振動成分は観測されなかった。中村らの理論計算の結果から

は、開環体の励起状態のポテンシャル曲面上には極小点が存在せず、励起分子は急峻に反応点に向かうと考えられており[3]、その結果、閉環反応ではコヒーレントな振動成分が観測されなかったと考えられる。

現在、結晶系でのフェムト秒測定も試みており、発表ではジアリアルエテン微結晶における詳細な反応ダイナミクスを溶液系での反応挙動と比較しながら議論する予定である。

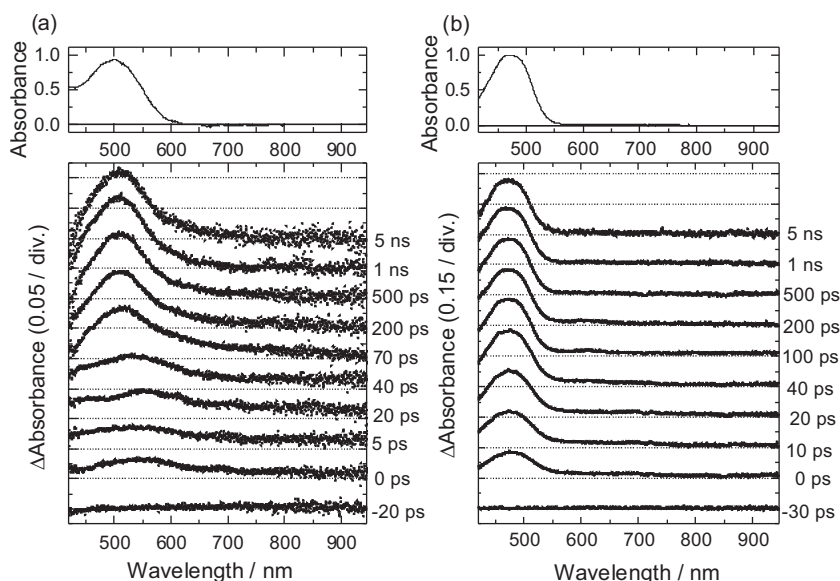


Figure 1 Steady-state absorption spectra of the photostationary state and time-resolved transient absorption spectra of **BF(o)**, (a) in microcrystalline phase in KBr tablet, (b) in n-hexane solution, excited with a picosecond 355 nm laser pulse.

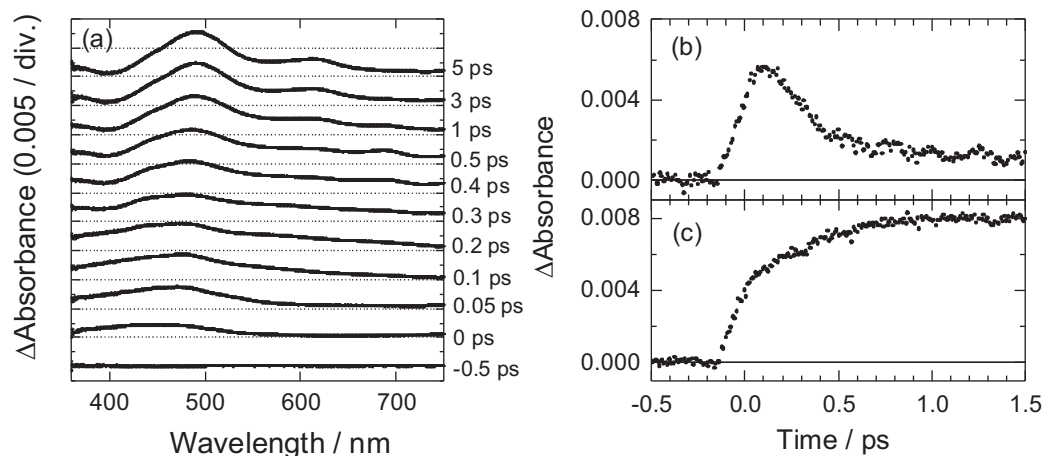


Figure 2 (a) Time-resolved transient absorption spectra of **BF(o)**, in n-hexane solution, excited with a femtosecond 310 nm laser pulse. Time evolutions of transient absorbance of **BF(o)**, monitored at (b) 400 nm and (c) 480 nm.

## 【Reference】

- [1] M. Irie et al., *Nature*, 446, (2007), 778.
- [2] S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, (2004), 195.
- [3] S. Nakamura et al., *J. Phys. Org. Chem.*, 77, (2007), 821.