

ジアリールエテン誘導体の一光子開環反応ダイナミクス  
：溶媒および温度効果

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪市大院工<sup>2</sup>, 立教大理<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>)

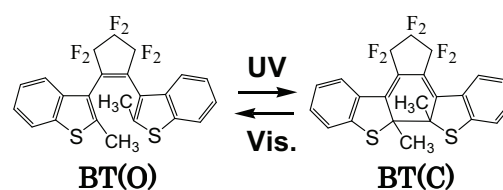
○梅里俊之<sup>1</sup>, 石橋千英<sup>1,4</sup>, 宮坂 博<sup>1,4</sup>, 小島誠也<sup>2</sup>, 入江正浩<sup>3</sup>

【序】可逆的な光誘起異性化反応であるフォトクロミズムは、基礎的な光化学反応ダイナミクスの観点、またフォトニックデバイス等の応用的な観点からも広く研究がなされている。多くのフォトクロミック化合物のなかでも、環開閉型のフォトクロミック反応を示すジアリールエテン誘導体は、著しく高い熱的安定性やで繰り返し耐久性を有する化合物であり[1]、結晶相でもフォトクロミック反応を行うなどの優れた特性を有し[2]、微結晶による光アクチュエータへの応用も提案されている。また一光子可視励起では非常に小さい開環反応収率しか持たない系でも、逐次二光子励起により高励起状態が生成した場合、非常に効率の良い (>50%) 開環反応が進行することも見いだされており[3]、非破壊読み出しと光消去可能な分子系の開発といった応用的観点、また電子状態選択による反応性の制御といった基礎的な観点からも興味深い反応性を有する。

以上のように、ジアリールエテン誘導体は、分子および分子集合体として、基礎的にもまた応用的にも興味深い光物性を示す分子系であるが、その一光子環開閉反応のダイナミクスやメカニズムに対しては未だ不明の点が多い。特に開環反応では、閉環体の励起状態寿命が数ピコ秒(ps)からせいぜい数 10 ps と通常の有機化合物と比べて 1/100 から 1/10<sup>4</sup> 程度と短いにもかかわらず、開環反応収率は大きいものでも 60%程度であり、開環反応と競争する迅速な無輻射遷移の詳細な機構は明らかにされていない。本研究では、この無輻射過程の由来を探るために、Scheme 1 に示すジアリールエテン誘導体 (以下 BT と略す) を対象とした定常光による反応収率測定とフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定を行い、閉環・開環反応に対する溶媒効果、温度効果の研究を行った。

【結果と考察】 Fig.1(a)には、BT(C)の開環反応収率の溶媒極性効果を示す。開環反応収率は溶媒の誘電率の増加とともに若干小さくなり、アセトニトリル中では0.27と *n*-ヘキサン中の8割程度となった。

Fig.1(b)には、閉環体励起状態(S<sub>1</sub>状態)の吸収共



Scheme 1

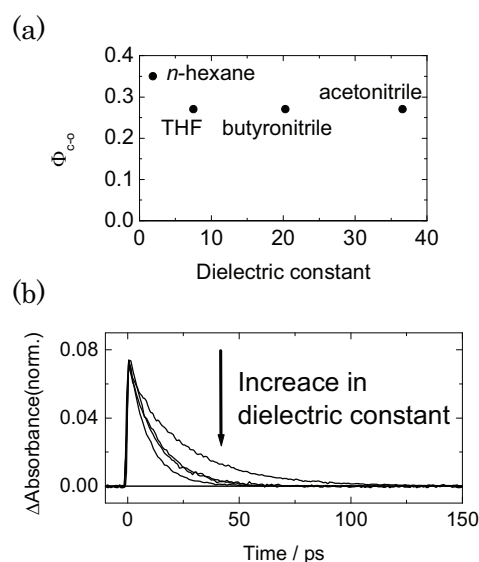


Fig.1. (a) Solvent polarity effect of cycloreversion yield of BT(C).

(b) Solvent polarity effect of time profiles of transient absorbance monitored around 700 nm. From the top to the bottom, *n*-hexane, THF, butyronitrile, and acetonitrile were respectively used as solvents.

鳴波長で観測した過渡吸収の時間変化を示す。*n*-ヘキサン中の  $S_1$  状態は 25ps で減衰するが、この減衰時定数は溶媒の誘電率の増加とともに短くなりアセトニトリル中では 9ps と約 1/3 となった。すなわち、反応収量には大きな溶媒極性効果は観測されないが、寿命には大きな溶媒極性効果が存在することがわかった。また、温度効果の結果からは、温度の低下とともに  $S_1$  状態寿命は長くなるが、反応収率はさほど温度には依存しない結果が得られた[4]。

上記の温度効果の結果は、BT(C)の励起状態からの失活過程には活性化障壁が存在することを示す。また、反応収量は温度や溶媒には大きく依存しなかったので、閉環体励起状態からエネルギー障壁を越えて円錐交差 (CI) の点に至る過程が励起状態の寿命を主に支配しており、開環体、あるいは閉環体への分岐は主に温度には大きく依存しない CI の点で決定されると考えられる。すなわち、CI 点での分岐で元の閉環体への経路が開環反応収量の低下に寄与していると考えれば、短い  $S_1$  状態寿命と比較的小さな反応収率を合理的に説明できる。

一般に、ジアリールエテン誘導体では開環反応収率の大きな系では閉環反応収率が小さく、また小さな閉環反応収率の系では大きな開環反応収率を示すものも多い。これらの結果に基づくと、励起状態では、Fig. 2 に示したように断熱ポテンシャル曲面を用いた記述が可能であることを示唆する[5]。また閉環反応も 10ps 以内に進行するものが多いので、閉環反応も開環反応と同じ CI を経由すると考えると、閉環反応から分岐比を算出することができる。ジアリールエテン誘導体の開環体には、閉環反応することができるアンチパラレル(AP)型と非反応性のパラレル(P)型の二つの構造があるが、この存在比は NMR 測定から求められている[6]。このことを考慮して CI 点における BT の分岐比を見積もると、開環反応収率が 0.35 の *n*-hexane 中では、閉環体、開環体への分岐比は 54 : 46 と算出できる。各溶媒における閉環反応収率も測定し、AP 型と P 型の割合は溶媒には依存しないと仮定して、閉環体  $S_1$  状態の極小点付近から CI へ向かう速度定数 ( $k_E$ ) とそこからの無輻射遷移の速度定数 ( $k_{n1}$ ) を算出した。その結果、CI での分岐比は若干の溶媒極性効果はあるものの、いずれも 50%前後であった。また、 $k_E$  もそれほど大きな変化はなかった。一方、 $k_{n1}$  はアセトニトリル中では  $5.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  と、*n*-ヘキサン中の値  $9.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  の 6 倍以上に増大した。これらの結果から反応に関わる CI のみならず、閉環体の極小点近傍の CI から基底状態に迅速に失活させる経路も無輻射遷移速度定数の増大に関与していることが示唆された。

講演では、さらに誘電率の異なる溶媒を用いた結果を含め、温度効果についても詳細に議論する予定である。

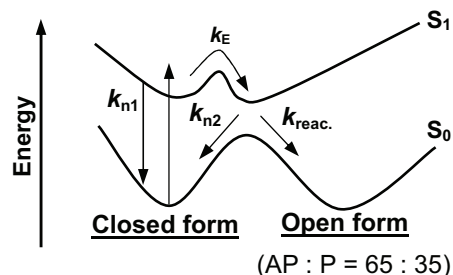


Fig.2. Schematic diagram of potential energy surfaces of BT.

[1] M. Irie, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1685.

[2] S. Kobatake, S. Tamai, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, 446 (2007) 778.

[3] H. Miyasaka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 753; M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14764.

[4] M. Cipolloni, F. Ortica, L. Bougdid, C. Moustrou, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 4765.

[5] S. Nakamura, *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, 20 (2007) 821.

[6] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, (1999) 63.