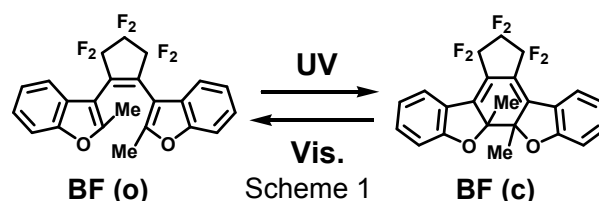


## ジアリールエテン誘導体の一光子開環反応ダイナミクス： 反応収率と分子内振動の関係

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

【序】光照射により  $6\pi$  電子環開閉型のフォトクロミズムを示すジアリールエテン誘導体は、他のフォトクロミック化合物と比べて両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が高い。また、一般的に両異性体では吸収波長や分極率などの物性がそれぞれ異なり、光照射に伴ってこれらの諸物性が迅速に変化する。こうした特徴に着目して、光メモリーや光スイッチなどのフォトニックデバイスへの応用が期待され、多くの研究がなされている。一方、フォトクロミック反応は光励起によって反応を開始するため、反応の時間原点をフェムト秒といった高い精度で決定することができる。したがって、時間分解分光測定により反応ダイナミクスの詳細を実時間で検出し、反応機構の直接的解明が可能な系である。また、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知見を得ることが期待できる。これまでに我々は、超高速時間分解分光法を用いて溶液系や固体系における種々のジアリールエテン誘導体の反応ダイナミクスを測定してきた。これらの結果の中で、特にベンゾフリル基に代表される rigid なアリール基を持つ系 (Scheme 1、以下 **BF** と略す) では、励起直後において励起状態吸収の減衰挙動に振動成分が観測されることを見出した。このような振動成分が観測される系は、開環反応収率が他の系よりも大きいことから、励起直後に観測される振動成分が開環反応の促進に大きく関わっていることが示唆されている。

本研究では、反応収率と分子内振動の関係をより詳細に議論することを目的とし、フェムト秒過渡吸収測定法 (パルス幅  $\sim 30$  fs) を用いて、反応収率の異なる 10 種類程度の系を対象にフェムト秒時間分解分光測定を行った。



【結果と考察】Figure 1(a)には、フェムト秒パルス励起 (励起波長 520 nm & パルス幅  $\sim 30$  fs) による **BF(c)**/n-hexane 溶液系 (開環反応収率 0.35) に対する過渡吸収スペクトルを示す。図の一番上は、光定常状態における **BF(c)**/n-hexane 溶液の吸収スペクトルである。励起直後にかけて、690 nm 付近にシャープな正の吸収帯が観測され、時間とともに減衰した。この正の吸収は、閉環体励起状態の吸収 ( $S_n \leftarrow S_1$  遷移) に帰属される。Figure 1(b)には、観測波長 700 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。励起直後に顕著な振動成分が観測され、この振動をフーリエ解析した結果、振動の周波数は  $75 \text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間は 570 fs と求めた (Figure 1(c))。理論計算の結果と併せて考えると、この低振動モードは二つのアリー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る。

次に、反応収率と分子内振動の関係をより詳細に明らかにするために、反応部位にブチル

基を持つ系（以下、**BFB** と略す）と、フェニルフリル基を持つ系（以下、**PF** と略す）についても同様のフェムト秒過渡吸収測定を行った。Figure 2(a)には、**BFB/n-hexane** 溶液系（開環反応収率 0.24）における励起状態吸収の時間変化（観測波長 690 nm）を示す。励起直後にかけて、振動成分は 1 回程度しか観測されないことが明らかとなった。フーリエ解析の結果、周波数が  $31\text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間が 170 fs と求まった。また Figure 2(b)には、**PF/n-hexane** 溶液系（開環反応収率 0.077）における励起状態吸収の時間変化（観測波長 820 nm）を示す。**BF**、**BFB** の結果と比べて、励起直後では振動成分がほとんど観測されておらず、振動の周波数が  $21\text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間が 130 fs という結果が得られた。以上の測定結果から、開環反応収率が小さくなるにつれて、位相緩和時間も小さくなることが明らかとなった。これは開環反応の理論的なポテンシャル曲面図を踏まえて考察すると、分子内振動のコヒーレンスが持続するほど、エネルギー障壁を越えて、反応点に移る機会が増すことに由来すると考えられる。また、振動成分の周波数変化については、芳香族環全体の実効的な重さの変化によるものと考えられる。発表では、他の系での過渡吸収測定の結果とも比較しながら、より詳細に反応収率と分子内振動の関係について考察する予定である。

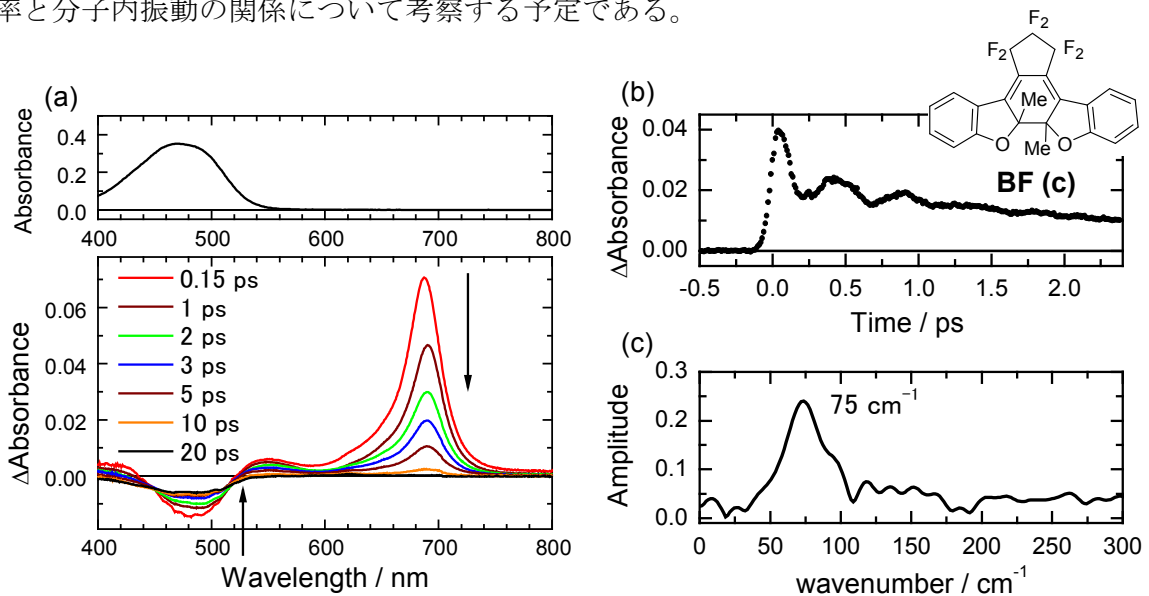


Fig. 1 (a)光定常状態での **BF(c)/n-hexane** 溶液の吸収スペクトルとフェムト秒パルス励起による過渡吸収スペクトル。(b)700 nm での過渡吸光度の時間変化。(c)フーリエ変換スペクトル

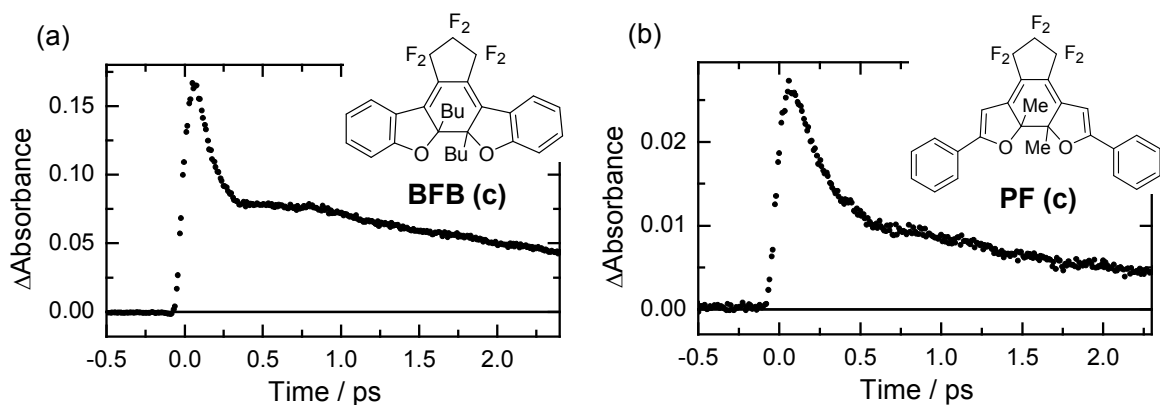


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による、(a) **BFB/n-hexane** 溶液 および(b) **PF/n-hexane** 溶液の励起状態吸収の時間変化