

フェムト秒～ナノ秒時間分解分光測定による  
高速熱帰還型 HABI 誘導体の結合解離過程の観測

(阪大院・基礎工<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 青学大・理工<sup>3</sup>)

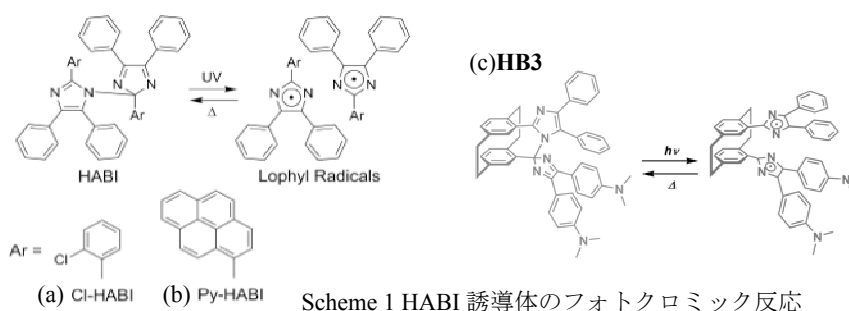
○石橋千英<sup>1,2</sup>, 斉藤久之<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>1</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>, 加藤哲也<sup>3</sup>, 阿部二郎<sup>3</sup>

【序】光照射により化学結合切断が起こり、ラジカル種を生成する光解離反応は、光化学反応の中でも重要かつ基礎的な反応過程の一つである。光解離反応は、光照射という時間原点を持つので、熱反応では観測しにくい反応ダイナミクスとメカニズムの詳細を時間分解分光計測により解明可能な反応系である。Scheme 1 に示す Hexaarylbiimidazole (HABI) 誘導体は、一般に光照射によって C-N 結合の切断が起こり、ローフィルラジカル種を生成する。近年では、ラジカル種の散逸を抑制した系 (Scheme 1(c)) も開発され、その消色 (ラジカル再結合) 反応が迅速に (数十マイクロ秒～数ミリ秒の時間スケール) 起こることが報告されている[1]。

現在までの研究の結果、Scheme 1(a)に示す Cl-HABI においては、蛍光は観測されず、解離型ポテンシャル上での

運動に対応した 80 fs の時定数で解離ラジカルの生成が観測された[1]。

一方、Scheme 1(b)に示す Py-HABI では、わずかに蛍光が観測され、ローフ



ィルラジカル種生成にはサブピコ秒～ナノ秒の時間を要し、ラジカル解離の速度定数が時間に依存する特異的な結果を得た。これは、ピレンに局在した励起状態には時間の経過とともにエキシマーのような励起状態を形成する緩和過程が存在し、解離型ポテンシャルへの乗り移りの活性化エネルギーが時間とともに大きくなるためと考えられる[2]。今回新たに合成した高速熱帰還型の HABI 誘導体 (HB3) も蛍光が観測されるために、解離型ポテンシャルと蛍光を生じる励起状態との間に何らかの交差点の存在が示唆されるが、その詳細は明らかになっていない。また HB3 は二つのイミダゾール基のうち一方にジメチルアミノ基を導入した対称性の低い分子系であり、結合切断からラジカル種生成に至るまで Py-HABI とは異なった階層的な変化をすることが予測される。このような励起状態におけるポテンシャルと反応挙動に関する実験的な知見は、反応速度や反応収量の制御可能な分子系の合理的な分子設計に関する基本情報となる。これらの観点から、HB3 を対象にフェムト～ナノ秒に至る広範囲の時間スケールでの蛍光および過渡吸収測定を行い、反応挙動について研究を行った。

【結果】 Figure 1 には、フェムト秒パルス励起（励起波長 360 nm & パルス幅 30 fs）による **HB3** のベンゼン溶液に対する過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に、観測波長全域にブロードな正の吸収帯が観測された。時間の経過と共に (<10 ps)、420 nm と 740 nm に吸収極大を持つスペクトル形状に変化した。励起後 10 ps 以降では、440 nm の吸収極大に加えて、680 nm と 900 nm 付近に新たな吸収帯が観測された。ピコ秒過渡吸収スペクトル測定

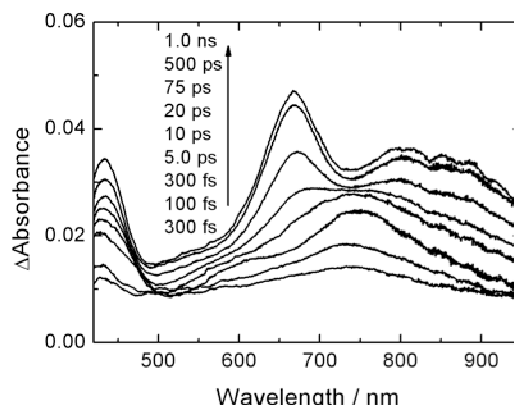


Fig. 1 フェムト秒パルス励起による **HB3** のベンゼン溶液の過渡吸収スペクトル

（励起波長 355 nm & パルス幅 15 ps）の結果から、励起後 3 ns 以降は、スペクトルの形状の変化は観測されなかった。加えて、定常 UV 光照射によって生成したローフィルラジカルのスペクトルと励起後 1 ns の過渡吸収スペクトルがほぼ一致することから、励起後 1 ns 以内にローフィルラジカル種が生成することが明らかになった。

Figure 2 には、フェムト秒パルス励起による 675 nm における **HB3** のベンゼン溶液に対する過渡吸光度の時間変化を示す。サブナノ秒の時間領域においては (Fig. 2(a))、80 ps の時定数を持つ一次の指数関数で実験値を再現した。過渡吸収スペクトルがラジカル種のスペクトル形状に変化する結果を踏まえ、80 ps の時定数は、ラジカル種の生成時間であることが明らかになった。一方、Fig. 2(b)に示すサブピコ秒の時間領域においては、非常に迅速に立ち上がる成分 (<100 fs) と、それに続く時定数 10 ps で立ち上がる成分が観測された。迅速な時定数 (<100 fs) は、C-N 結合切断に関与すると考えられる。**HB3** は、結合切断前では二つのイミダゾール (Im) 基がほぼ垂直に配置しているのに対し、ラジカル種は二つの Im 基が平行に近い構造をとることが理論計算から予測されている。したがって、時定数 10 ps は、Im 基の平行化に伴う分子構造の再配置であると考えられる。発表では、反応ダイナミクスの溶媒効果を含め、Py-HABI の結果と比較しながら、詳細な反応機構について議論する予定である。

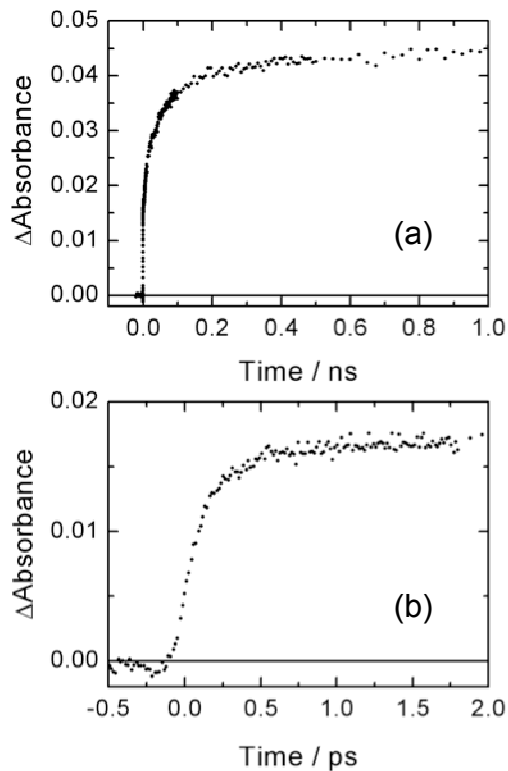


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による 675 nm における過渡吸光度の時間変化

#### 【Reference】

[1] J. Abe et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, (2010) 1112.

[2] Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and J. Abe et al., *Chem. Phys. Lett.*, 448, (2007) 228.

[3] H. Miyasaka, Y. Ishibashi, and J. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (2009) 7256.