

4P069

ジアリールエテン誘導体の高効率開環反応：  
レーザー多光子励起によるダイナミクス解明

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, JST-さきがけ<sup>2</sup>, 奈良先端<sup>3</sup>)

○森川聡一郎<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>1,2</sup>, 宮坂博<sup>1</sup>, 中嶋琢也<sup>3</sup>, 河合壯<sup>3</sup>

Multiphoton-gated photochromic reaction of a diarylethene derivative.

(Osaka University<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>, NAIST<sup>3</sup>)

○Soichiro Morikawa<sup>1</sup>, Tetsuro Katayama<sup>1,2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>, Takuya Nakashima<sup>3</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>3</sup>

【序】可逆的な光誘起異性化反応を示すフォトクロミック化合物は、光物性変化を利用した応用的観点や反応ダイナミクス解明に関する基礎的観点から多くの研究がなされている。多種のフォトクロミック化合物のなかでも、環開閉型の異性化反応を示すジアリールエテン誘導体は、熱的安定性や繰り返し耐久性に特に優れた化合物であり[1]、光メモリーへの応用などが期待されている。またジアリールエテン誘導体は、1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、パルスレーザーによる逐次2光子励起により生成した高位励起状態を経由する場合、数倍から数十倍の効率で開環反応が進行することも見いだされており[2]、非破壊読み出しと光消去が可能な光メモリーの開発といった応用的観点、また光による高度な反応制御といった基礎的な観点からも注目されている。今回は特に開環反応収率の小さい (< 1%) ジアリールエテン誘導体を対象に、2光子開環反応の詳細を明らかにすることを目的として研究を行った。

【結果と考察】 Scheme 1 には、本研究で用いたジチアゾリルアリレンの構造とそのフォトクロミック反応を示した。この分子も他のジアリールエテン誘導体と同様に、紫外光照射により閉環反応、可視光照射により開環反応が可逆的に進行するフォトクロミック挙動を示す。この分子の開環反応収率は非常に大きく、ヘキサン溶液中における閉環反応収率は 0.98 とほぼ定量的に進行するが、一方開環反応収率は 0.008 と非常に小さい[3]。閉環体の可視光照射、開環体の紫外光照射による fs 過渡吸

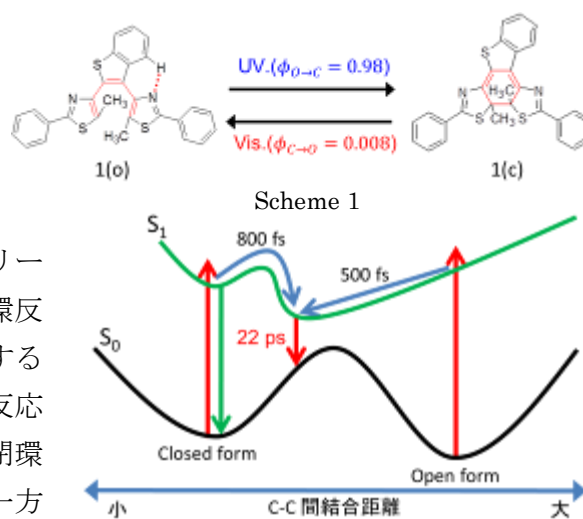


Fig.1 ジチアゾリルアリレンの  
ポテンシャル曲線

収測定では、どちらも中間体として同じスペクトルが得られており 22ps の時定数で減衰、反応進行が確認された。これらの結果から、この分子の一光子反応に対する励起状態ポテンシャルとその時間変化は Fig.1 のように現されると考えられる。一般には励起状態と基底状態の交叉位置(conical intersection)の滞在時間は非常に短いと考えられるが、この分子は閉環・開環反応収率に大きな差があるため、励起状態のエネルギー極小点がポテンシャル曲面上の開環体寄りの位置にあると考えられ、そのために比較的長寿命となったと考えられる。

次に、二光子開環反応について研究を行った。比較のため、まず Fig.2(a)にフェムト秒 630 nm パルス (約 300 nJ/pulse) 励起によるヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトルを示す。600 nm 付近に基底状態のブリーチに対応する負の信号が、500 nm 付近及び 700 nm 以降の波長域に正の信号が観測される。

これらの吸収帯は、先述のように 22 ps の時定数で回復あるいは減衰し、100 ps ではほぼ全ての吸収信号は消失した。これは閉環体の開環反応収率が 0.008 と小さいことと符合する。

Fig.2(b)には、ピコ秒 532 nm 光 (約 1 mJ/pulse) 励起の過渡吸収スペクトルを示す。励起後数十ピコ秒の時間域のスペクトルのバンド位置は、Fig.1(a)とほぼ同じであるが、

励起後 100 ps 以降の時間領域でもブリーチ信号が観測された。このブリーチ信号のスペクトル形状は閉環体基底状態と一致しており、また紫外光照射により回復した。これらの結果から、このブリーチ信号は開環反応によるものと同定でき、この化合物でもピコ秒パルス励起により開環反応が促進されていることが分かった。

この開環反応の促進に関する詳細な情報を得るために、ピコ秒励起パルスを 2 つに分けて入射させ、開環反応量と励起パルス間の時間差との相関を測定した (Fig.3)。図中の実線と点線は、1 段目の励起パルスによって生成する励起状態 ( $S_1$ ) が指数関数で減衰し、その寿命(実線は 22 ps、点線は 1 ps)の間に 2 段目の励起パルスが照射され高位励起状態を生成し開環反応が進行するとして計算したものである。実験結果は図中の実線と一致しており、ジチアゾリルアリレンの逐次二光子吸収過程における光子の再吸収は、寿命が約 20 ps の励起状態極小点から行われることがわかった。現在までの多くのジアリールエテン誘導体では、閉環体励起状態の極小点からの光吸収による開環反応の増大が観測されていたが、極小点からの吸収でも開環反応の増大が進行することがわかった。発表ではこの二光子過程のダイナミクスについて更に詳細に議論する。

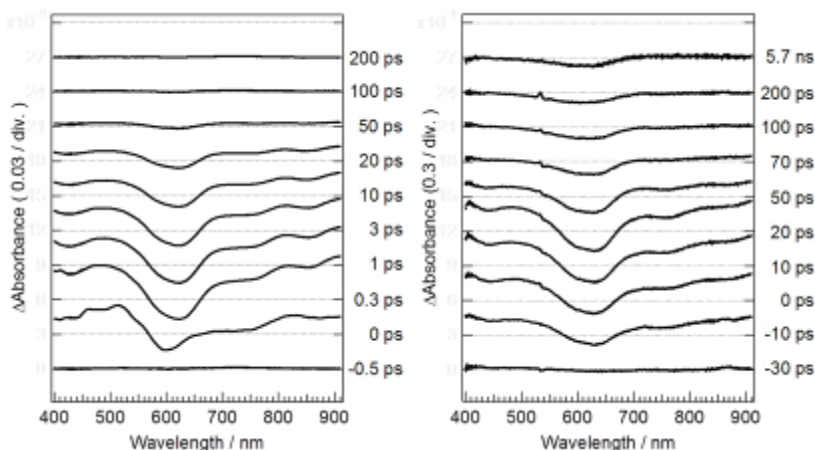


Fig.2 (a) フェムト秒 630 nm レーザー励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトル. (b) ピコ秒 532 nm レーザー励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトル.

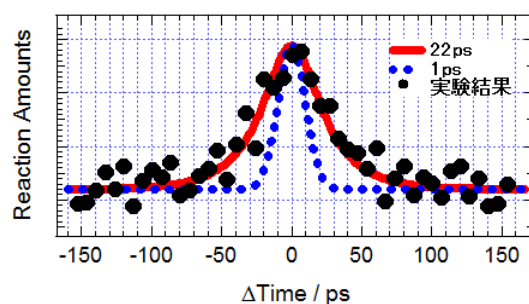


Fig.3 ピコ秒 532 nm レーザー 2 段励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の開環反応量と 2 つの励起パルス間の時間差の相関

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

[2] M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14764.

[3] S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2010) 1565.