3P043

# 新規なプロトン移動型ソルバトクロミズムを示す

# イミダゾール・フェノール連結体の励起状態ダイナミクス

(1阪大基礎工・2青学理工・3JST さきがけ・4JST CREST)
〇小池 洋輔 1, 米田 勇祐 1, 竹内 英介 1, 長澤 裕 1,3, 宮坂 博 1,
山下 裕明 2, 小林 洋一 2, 阿部 二朗 2,4

# Excited state dynamics of a phenol-linked imidazole derivative that exhibits new type of solvatochromism with proton tautomerization.

(1Osaka Univ., 2Aoyama Gakuin Univ., 3JST PRESTO, 4JST CREST)
〇Koike Yosuke1, Yoneda Yusuke1, Takeuchi Eisuke1 Nagasawa Yutaka1,3,
Miyasaka, Hiroshi1, Yamashita Hiroaki2, Kobayashi Yoichi2, Abe Jiro2

**【序】** 光、圧力、温度、イオン濃度等、周囲の環境に依存して吸収や発光スペクトルの形状が変化する化合物は、分子センサーとして様々な分野で応用されてきた。Fig. 1 に示す 2-フェニル-4,5-ジアリールイミダゾール誘導体は、溶媒の極性に応じてプロトン互変異性が起こり、極性を上げると分子構造が OH 型構造(1_OH)から NH 型構造(1_NH)へ変化し、これにともない黄から青へ色が変化するソルバトクロミズムを示す[1]。1_OH の吸収極大は約 430 nm なのに対し、1_NH は約 660 nm に極大があり、その波長変化は 230 nm にもおよぶ大きなものである。そのため、この化合物は極性や pH の高感度センサーとしての応用が期待される。もし、この溶媒依存性が蛍光でも観測されるならば、蛍光顕微鏡下での微小構造中の環境センサー等、その応用はさらに広がる。フォトクロミック化合物として有名なジアリールエテンも、発光性を付加することによりその応用が広がった。ところが、定常蛍光スペクトル測定では 1_NH からの発光はまったく観測されない。その原因としては、*tert*-ブチル基の立体障害により 1_NH は非平面型のキノイド構造を有しているため、光励起によってポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化することでねじれ運動が誘起され、無輻射失活過程が促進されている可能性がある。また、1_OH は完全に閉殻構造であるのに対し、Fig. 1 のように 1_NH は開殻ビラジカル構造の寄与を有し、熱励起三重項ビラジカルに帰属されると考えられる ESR 信号も観測されている。こうした 1_NH の複雑な電子構造がその無輻射失活に寄与している可能性もある。さらに、プロトン互変異性を起こすことから、溶媒との水素結合やプロトン移動の

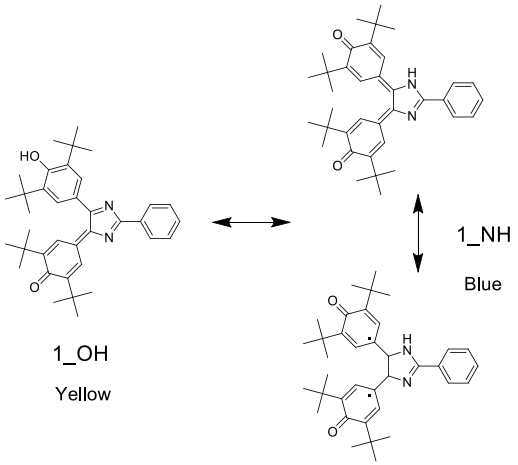


Fig. 1. 本研究で使用した 2-phenyl-4,5-diarylimidazole 誘導体の分子構造、プロトン互変異性と開殻ビラジカル構造の寄与。

寄与も考えられる。そこで、我々はフェムト秒過渡吸収(TA)分光法により、1_NH の励起状態ダイナミクスを観察し、その無蛍光性の原因を検証した。

**【実験】** 再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーを光源とし、その出力を分割して 2 つの非同軸型光パラメトリック増幅器(NOPA)に導入した[2]。pump 光は中心波長 660 nm、パルス幅約 20 fs 程度であり、もう一方の NOPA から発生させた中心波長 1000 nm のパルスを $CaF_2$ 板に集光して発生させた白色光を probe 光とし、フェムト秒 TA スペクトルの測定を行った。サンプルセルの光路長は 0.1 mm であり、サンプル透過光と参照光が 2 つのマルチチャンネルフォトダイオードアレイによって検出され、パソコン上で TA スペクトルを構成した。pump 光と probe 光間の光 Kerr 効果測定により群速度分散を求め、TA スペクトルの補正が行われた。

**【結果と考察】** Fig. 2 に 1_NH のテトラヒドロフラン（THF）溶液のフェムト秒 TA スペクトルの吸光度差を時間と波長に対してプロットした等高線図を示す。光励起直後、680 nm を中心に現れる負のバンドは 1_NH の基底状態の吸収のブリーチと誘導放出、<550 nm の領域に現れる正のバンドは 1_NH の励起状態の吸収に帰属でき、約 2.3 ps の寿命で基底状態は急速に回復している。また、これにともない 740-830 nm に基底状態のホットバンドが現れている。このように、非常に速い無輻射失活過程が存在するため、1_NH は無蛍光性であることがわかる。無輻射失活を促進する要因としては、溶媒との水素結合やキノイド部位のねじれ運動等が考えられるので、水素結合性の溶媒で粘度依存性も測定した。Fig. 3 に 650 nm における TA の時間変化を THF、メタノール(MeOH)、1-ブタノール(BuOH)溶液について示してある。粘度はそれぞれ、0.634、0.611、2.95 mPa s であり、この範囲で顕著な粘度依存性はない。MeOH 溶液ではブリーチの回復が若干速くなっているが、その時間変化は奇妙な形状をしている。寿命 1.4 ps の成分に加え、波数 16 $cm^{-1}$ 寿命 0.7 ps の振動を加えたときに一番良いフィッティング結果が得られ、この波数は分子間水素結合のものに近いが、今後検討が必要である。また、50 ピコ秒までの時間差ではブリーチは完全に回復せず、5-10 %程度の成分が残留する。これは無輻射失活過程になんらかの中間体が存在する可能性を示唆するが、今後さらに長時間領域を掃因してその寿命を求める必要がある。また、無極性溶媒中で 1_OH の励起状態ダイナミクスを検証する必要もある。1_OH にはキノイド部位が 1 つしか存在しないため、*tert*-ブチル基による立体障害やビラジカルの寄与が励起状態寿命に与える影響は少ないと考えられる。

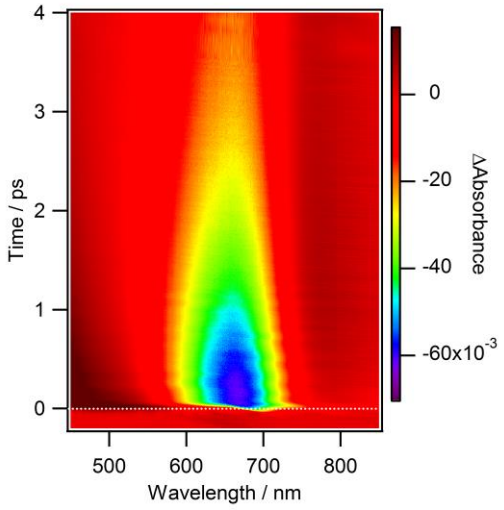


Fig. 2. THF 溶液中の 1_NH のフェムト秒 TA スペクトルの吸光度差の時間と波長に対する等高線図（660 nm 励起）。

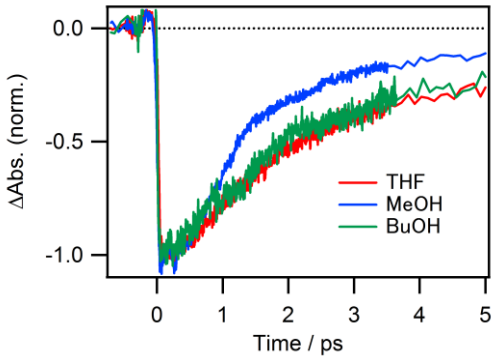


Fig. 3. 650 nm における 1_NH の TA の時間変化の溶媒依存性。

[1]. H. Yamashita & J. Abe, *J. Phys. Chem. A* 2014, **118**, 1430−1438

[2] Y. Nagasawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 6067-6075.