

3P031

## 段階的 2 光子反応を示す高速フォトクロミック分子の開発

(青山学院大学\*, CREST\*\*) ○武藤克也\*, 小林洋一\*, 阿部二郎\*\*

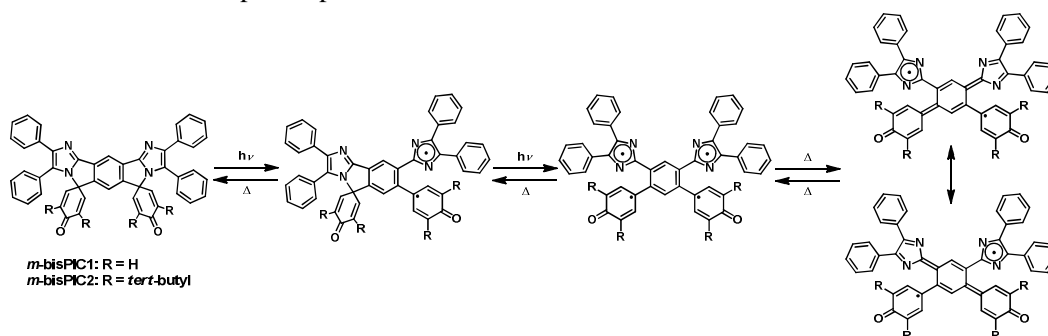
## Development of Novel Fast Photochromic Molecules Which Show the Stepwise Photochemical Reaction

(Aoyama Gakuin Univ.\*, CREST\*\*) ○Katsuya Mutoh\*, Yoichi Kobayashi\*, Jiro Abe\*\*

【序論】複数の光子を吸収することにより生じる多光子吸収過程は、光子の有効活用に関する基礎研究だけでなく、二光子吸収顕微鏡や太陽電池のバックパネルなど様々な応用展開があり、近年盛んに研究がされている。特に、三重項状態や希土類金属の電子状態などの長寿命励起状態を用いた蛍光アップコンバージョンは、パルスレーザーなどではなく安価な連続光によっても誘起できるため、新しい段階的な二光子吸収過程として注目されている。近年我々は、高速フォトクロミック分子である[2.2]PC 架橋型イミダゾール二量体、フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC) のフォトクロミック反応に着目し、効率的に段階的二光子反応が進行する分子 ([2.2]PC 架橋型ビスイミダゾール二量体、**bisPIC**) の開発を行った[1]。ナノ秒レーザーを段階的に照射することで1光子反応により生成したビラジカル種を選択的に励起すると逐次反応が進行し、2つの C-N 結合が解離したキノイド種の生成量が増大したことから、[2.2]PC 架橋型ビスイミダゾール二量体のフォトクロミズムは段階的な二光子反応であることを見出した。さらに、この段階的二光子反応は連続光照射によっても促進され、効率よく進行することが明らかとなった。光照射によって生成する過渡種を準安定状態と見なす分子設計は、高効率に多光子反応を示す新奇な分子の設計につながり、逐次反応を利用した光子エネルギーの有効活用法を構築するための重要な知見を得たといえる。本研究では、段階的二光子反応を示す分子としてベンゼン環の1位、3位にイミダゾール環を有する *m*-bisPIC1 および *m*-bisPIC2 (Scheme 1) を合成し、段階的フォトクロミック特性について詳細な検討を行った。

【結果・考察】*m*-bisPIC1、*m*-bisPIC2 の紫外・可視吸収スペクトル測定結果を Fig. 1 に示す。**bisPIC** と *m*-bisPIC の吸収スペクトルを比較すると *m*-bisPIC の吸収帯は短波長側に存

Scheme 1 Stepwise photochemical reaction of *m*-bisPIC1 and *m*-bisPIC2.



存在していることがわかった。この吸収帯の短波長シフトは、イミダゾール部位がメタ位に存在するために、共役長が減少したためと考えられる。*m*-bisPIC1 のベンゼン溶液を用いてレーザーフラッシュフォトリス測定を行うと ( $\lambda_{\text{ex.}} = 355 \text{ nm}$ )、550 nm および 650 nm を極大とする 2 つの過渡種が観測された (Fig. 2)。550 nm の吸収帯の形状はキノイド種 (PHOX-Im) の吸収スペクトルと類似しており、レーザー照射により 1 つの C-N 結合が解離したビラジカル種と 2 つの C-N 結合が解離したキノイド種が生成していること示唆された。550 nm の吸光度減衰曲線は速い成分と遅い成分の指数関数の和でよくフィッティングされ、さらにレーザー光を強くすると遅い減衰成分の割合が増大することから (Fig. 3)、段階的に C-N 結合が解離することで生成するビラジカル種とキノイド種の熱戻り反応速度が異なっており、キノイド種のほうが共鳴安定化により安定化していることが示唆された。また、過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性を検討すると、励起光強度の増大に対して 550 nm の吸収帯の相対強度が増大し、キノイド種の生成量が増大していることが明らかとなった (Fig. 4)。一方で、*m*-bisPIC2 についてはフォトクロミック特性の励起光強度依存性はほとんど観測されず、*tert*-ブチル基の立体反発によりイミダゾリルラジカルとフェノキシルラジカルの二面角が増大し、ラジカル間相互作用が弱いことが示唆された。

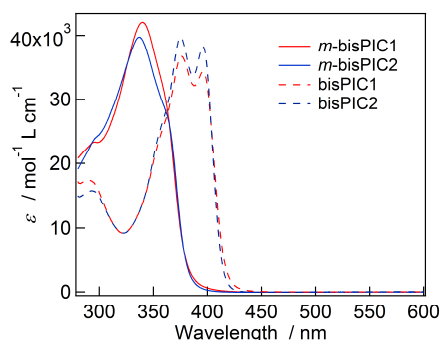


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of *m*-bisPIC1 and *m*-bisPIC2 in benzene.

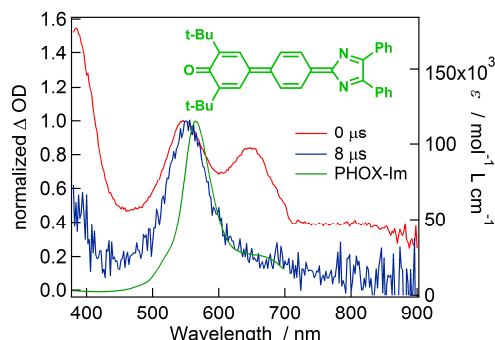


Fig. 2 Transient vis-NIR absorption spectra of *m*-bisPIC1 in degassed benzene.  $\lambda_{\text{ex.}} = 355 \text{ nm}$ , 7 mJ.

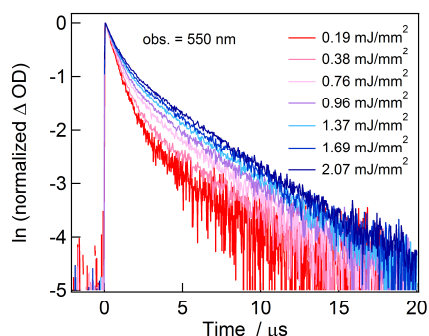


Fig. 3 Temporal changes of the transient absorbance (logarithm) at 550 nm of the degassed benzene solution of *m*-bisPIC1 by changing the excitation intensity. ( $2.28 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; pulse width, 5 ns;  $\lambda_{\text{ex.}} = 355 \text{ nm}$ ; pulse energy, 0.6–6.5 mJ).

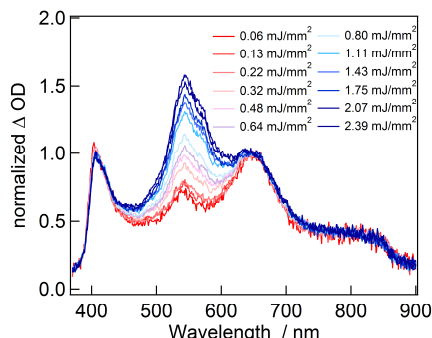


Fig. 4 Dependence of the transient absorption spectra of *m*-bisPIC1 on the excitation intensity in the degassed benzene. ( $2.28 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; pulse width, 5 ns;  $\lambda_{\text{ex.}} = 355 \text{ nm}$ ; pulse energy, 0.06–7.5 mJ).