

4B05

新規ラジカル解離型フォトクロミック分子“フェノキシルレーイミダゾリルラジカル複合体”の光解離反応ダイナミクス

(青山学院大学*, 大阪大学**, CREST***) ○小林洋一*, 片山哲郎**, 岡島 元*, 米田勇祐**, 三嶋泰弘*, 山下裕明*, 坂本 章*, 宮坂 博**, 阿部二郎*,***

Ultrafast Photodissociation Dynamics of Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex

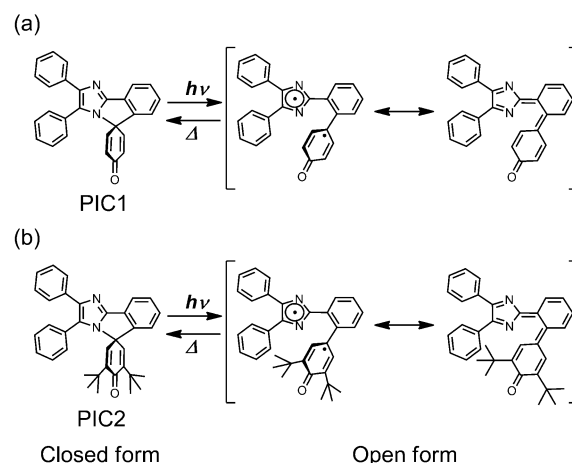
(Aoyama Gakuin Univ.*, Osaka Univ.**, CREST***) ○Yoichi Kobayashi*, Tetsuro Katayama**, Hajime Okajima*, Yusuke Yoneda**, Yasuhiro Mishima*, Hiroaki Yamashita*, Akira Sakamoto*, Hiroshi Miyasaka**, Jiro Abe*,***

【序論】フェノキシルレーイミダゾリルラジカル複合体 (PIC) は紫外光照射によりフェノキシルラジカルとイミダゾリルラジカルを生成し、熱的に元の状態に戻る新規ラジカル解離型フォトクロミック化合物である[1]。この化合物は開環体 (Open form) に由来する発色状態をナノ秒から秒オーダーまで自由に調節でき、耐久性も高いことから、産業応用に向けた新規材料として注目されている。その一方で、ヘテロラジカルを安定に繰り返し光生成できる化合物はこれまでになく、結合解離過程や異なるラジカル間の相互作用などを明らかにする上でも興味深い化合物である。本研究では、超高速レーザー分光測定を用いて PIC 誘導体 (Scheme 1) のヘテロラジカル生成過程を明らかにしたので報告する。

【実験】既報に従い PIC1、PIC2 をそれぞれ合成し[1]、室温ベンゼン溶液中において種々の分光測定を行った。ナノ秒領域の過渡吸収測定では、Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm, パルス幅~5 ns) を励起光として用い、光電子増倍管とゲート付 ICCD カメラを用いて過渡吸収ダイナミクス及びスペクトルをそれぞれ取得した。可視領域のフェムト秒過渡吸収測定では、再生増幅された Ti:Sapphire レーザーを二つに分け、一方は光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて 330 nm に変換した光を励起光とし、もう一方は OPA で近赤外光に変換した後、CaF₂ 板に集光して白色光を発生させ、観測光として用いた。

【結果・考察】PIC1、PIC2 のナノ秒領域の過渡吸収スペクトル(inset)、及び観測波長 650nm におけるダイナミクスを Fig. 1a, 1b にそれぞれ示す。PIC1 の開環体の吸収スペクトルは、470、および 665 nm に二つの吸収ピークを持ち、それらは半減期 250 ns で単一指数関数的

Scheme 1 Photochromism of (a) PIC1 and (b) PIC2.



に減衰した。一方、**PIC2**の開環体は470、660 nmのピーク以外に770 nmにも吸収バンドが観測され、開環体の減衰過程の半減期が30 nsと大幅に高速化した。**PIC**の閉環体では、イミダゾール環とシクロヘキサジエノン環が直交配置しており、結合解裂によりフェノキシラジカル部位が回転して二つのラジカルが相互作用する。**PIC1**と**PIC2**の物性の違いは、**PIC2**のtert-ブチル基によるフェノキシラジカル部位の回転の抑制に起因することが推察された。

PIC1、**PIC2**の可視領域のフェムト秒過渡吸収スペクトルの時間変化をFig. 2に示す。**PIC1**では、励起直後に閉環体の S_1 状態に由来する吸収スペクトルが生成し、約150 fsで減衰後、開環体由来するシグナルの増大が観測された。その増加成分は時定数が0.35 ps、3 ps、及び数 nsの複数の指数関数で表され、幅広いで時間領域でスペクトルが変化することが明らかになった。一方**PIC2**では、**PIC1**と同様に S_1 状態由来の吸収が観測された後、0.9 psでまず500 nmのバンド、次に約2 psで660 nmのバンドがそれぞれ立ち上がり、最後に数百 psスケールで他のシグナルが減衰する中、770 nmの吸収バンドが相対的に増加した。このような過渡吸収スペクトルの時間変化は、フェノキシラジカル部位の回転に伴うラジカル間相互作用のダイナミクスを反映していると考えられる。ピコ秒スケールの時間分解赤外吸収分光を行うことにより、結合解離過程における分子構造変化をより詳細に明らかにしていく。

【参考文献】

[1] Yamashita, H.; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.

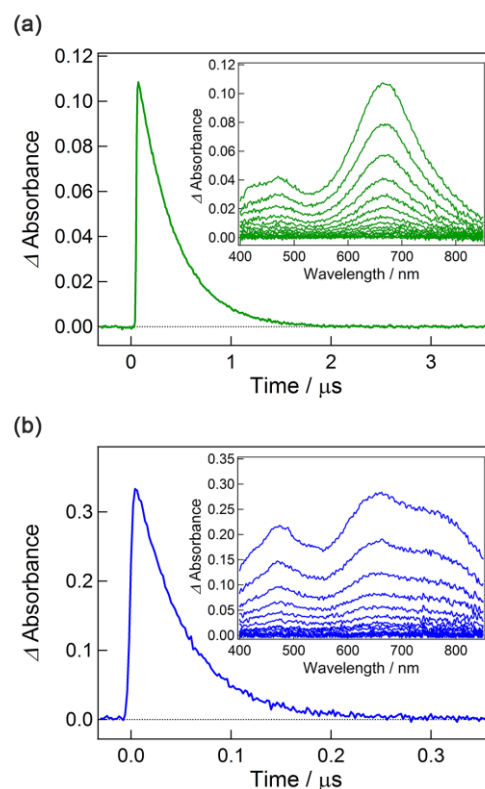


Fig. 1 Transient absorption dynamics probed at 650 nm and spectra (insets) of (a) **PIC1** and **PIC2** in benzene. The time intervals are 120 and 20 ns for **PIC1** and **PIC2**, respectively.

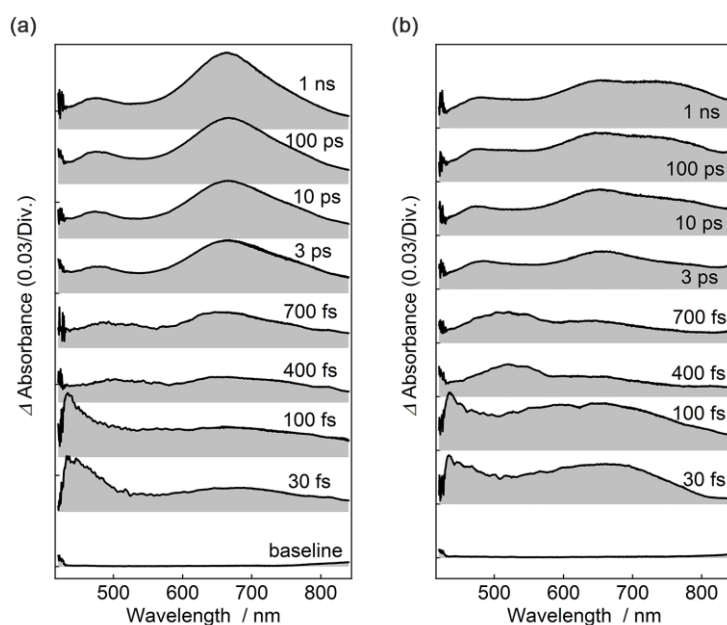


Fig. 2 Femtosecond transient absorption spectra of (a) **PIC1** and (b) **PIC2** in benzene.