

ビフェニル架橋型 bisPIC 誘導体の 段階的二光子誘起フォトクロミック特性

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

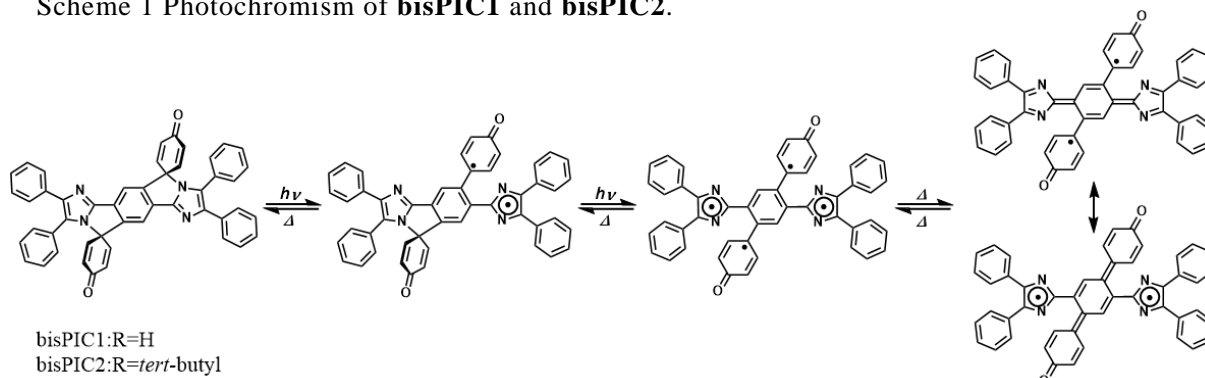
Stepwise Two-Photon Induced Photochromic Property of the Biphenyl-Bridged Bis(Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex)

(Aoyama Gakuin Univ.*, CREST**) ○Izumi Yonekawa*, Katsuya Mutoh*,

Yoichi Kobayashi*, Jiro Abe**

【序論】フェノキシル-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部位とイミダゾリル部位間の C-N 結合が解離することでビラジカル種を生成して着色し、熱的にビラジカル種が再結合して速やかに無色に戻る高速フォトクロミズムを示す[1]。PIC は合成が簡便で分子設計が容易であり、フェニル基に様々な置換基を導入することにより、熱消色反応速度を数十ナノ秒から数秒の時間領域まで変化させることができるため、様々な用途における新規光スイッチ材料として注目されている。近年の研究から、PIC ユニットの分子内に 2 つ有する誘導体 bisPIC (Scheme 1) が、励起光強度に依存してビラジカル種からさらに別の過渡種を生成する段階的 2 光子反応を含んだフォトクロミズムを示すことが明らかになった。段階的 2 光子反応により生成する過渡種のスペクトルや減衰過程は、一光子過程で生成するビラジカル種のスペクトルの重ね合わせとは全く異なり、2 つの C-N 結合の解離によりパラ位のイミダゾリルラジカル同士で閉殻構造をとったキノイド種が生成していると考えられる。二つの発色団を一つの分子に組み込んだ分子系はこれまでに多数報告されている一方、このように段階的二光子過程により全く別の物性を発現できる系は例が少なく、学術的に興味深い。それだけでなく、これらの系をさらに発展させることは、励起光強度特性を生かした新しいフォトクロミック材料への応用としても重要である。本研究では PIC 部位をビフェニルで架橋した誘導体 **1** および **2** (Fig. 1) を合成し、ビフェニル部位の二面角が段階的フォトクロミック特性へ与える影響について検討した。

Scheme 1 Photochromism of bisPIC1 and bisPIC2.



【結果・考察】化合物 **1** および **2** のベンゼン溶液をそれぞれ調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。**BisPIC** は 400 nm に吸収帯を有する一方、**1** と **2** は波長 320 nm に極大吸収を有する **PIC** と類似した吸収スペクトル形状を示した。また、**1** と **2** のモル吸光係数は **PIC** の 2 倍程度であることから、**1** および **2** の 2 つの **PIC** 部位は共役しておらず、独立して存在していることが示唆された。355 nm のナノ秒パルスレーザーで励起したときの **1** と **2** の過渡吸収スペクトルは、共に **PIC** と類似した過渡吸収スペクトルを与えたことから、光照射によってビラジカル種が生成していることがわかった。化合物 **1**、**2** のビラジカル種の半減期は 500 ns および 57 ns と算出され、**PIC** のビラジカル種と比較して低速化した。一方、励起光強度を上昇してもキノイド種の生成は明確に確認されず、**1** と **2** のテトララジカル種においても 2 つの **PIC** ユニット間には相互作用がほとんどなく、ビラジカル種がそれぞれ独立して存在していると考えられる。この要因として、ビフェニル基のねじれやラジカル間の距離の増大により、相互作用が弱まったと考えられる。

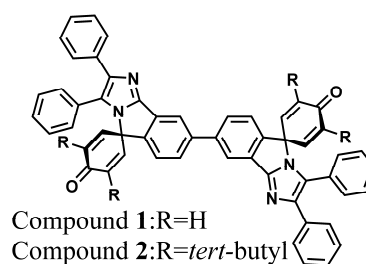


Fig. 1 Molecular structures of **1** and **2**.

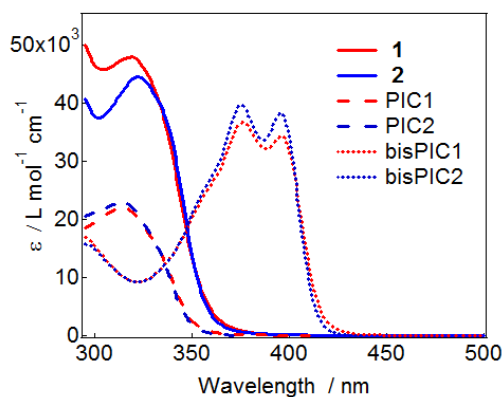


Fig. 2 UV-vis absorption spectra in benzene at 298 K.

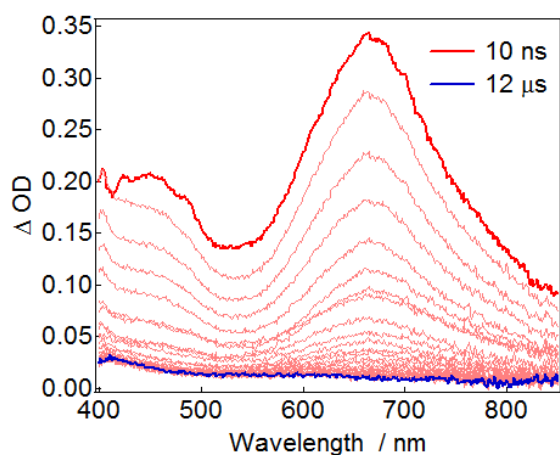


Fig. 3 Transient absorption spectra of **1** in benzene at 293 K. Time interval: 200 ns, $\lambda_{\text{ex.}} = 355$ nm (6 mJ).

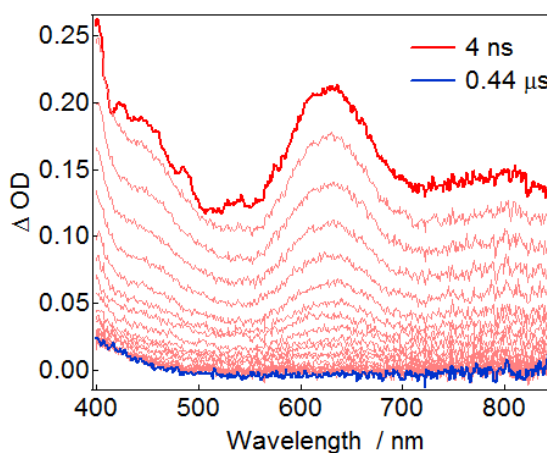


Fig. 4 Transient absorption spectra of **2** in benzene at 293 K. Time interval: 20 ns, $\lambda_{\text{ex.}} = 355$ nm (5 mJ).

【参考文献】

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