

Chichibabin類縁骨格を持つ一重項ジラジカル性化合物の 二光子吸収特性

(産総研・無機機能¹, 関西学院大院・理工², 広島大院・理³, 阪大院・基礎工⁴)

○水谷瞭太^{1,2}, 鎌田賢司^{1,2}, 竹下将人³, 岸 亮平⁴, 中野雅由⁴, 山本陽介³

Two-photon absorption properties of singlet diradicaloid compounds with Chichibabin backbone

(IFMRI, AIST¹, Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin Univ.², Graduate School of Science, Hiroshima Univ.³, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.⁴)

○Ryota Mizutani^{1,2}, Kenji Kamada^{1,2}, Masato Takeshita³, Ryohei Kishi⁴,
Nakano Masayoshi⁴, Yamamoto Yosuke³

【序論】二光子吸収は3D光微細造形、3D蛍光イメージング、光制限など幅広い分野への応用が期待されており、そのため強い二光子吸収を示す分子構造についての研究が盛んに行われてきている。強い二光子吸収を示す分子設計指針としては様々なものが提案されているが、その中のひとつに一重項ジラジカル性化合物がある。一重項ジラジカル性化合物とは閉殻系と一重項完全ジラジカル系の中間の電子状態を持つ中間開殻系分子種のことで、3次の非線形光学特性が増強されることが理論的研究により指摘され[1]、共鳴三次非線形光学特性のひとつである二光子吸収が増大することが実験的に明らかになってきている[2]。

これまで一重項ジラジカル性化合物の二光子吸収特性の研究は、共鳴安定化によるフェナニル系炭化水素化合物により進められてきたが[2]、速度論的に安定化されたChichibabin類縁骨格を持つ化合物についても研究が進められてきた(図1)。この化合物は酸化還元反応により中間ジラジカル性を示すジラジカル体と閉殻体との間で分子骨格を変えずに電子状態をスイッチングでき、さらにジラジカル体のみが強い二光子吸収を示すことが見出された。しかし、この分子はChichibabin類縁骨格以外に二光子吸収への寄与が考えられる芳香族置換基(アクリジン基)を含んでいた。そこで今回はそれらを取り払って構造を簡略化した化合物を合成し、Chichibabin類縁骨格が示す二光子吸収特性について調べた(図2)。

【実験】波長可換フェムト秒レーザーを光源とするオープンアパーチャーZスキャン法により

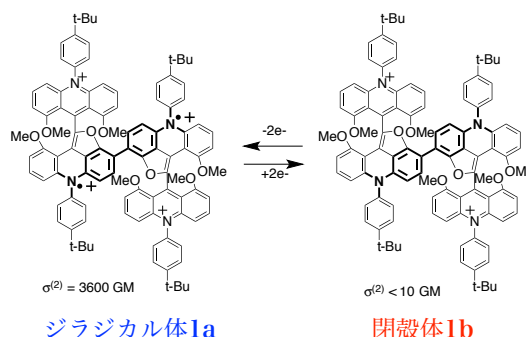


図1 ビス(アクリジン)二量体の二光子吸収特性のスイッチ。太線がChichibabin類縁骨格を示す。

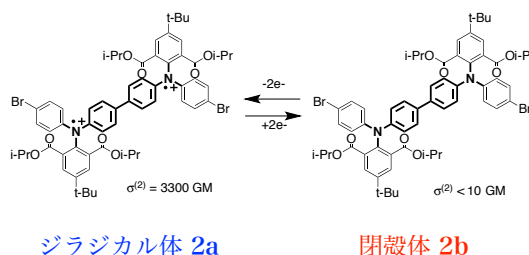


図2 新規合成された、簡略化した構造を持つChichibabin類縁型化合物。

二光子吸収スペクトルの測定を行った。測定波長はジラジカル体 900~1100 nm、閉殻体 600~1100 nmで行い、溶媒はジクロロメタン、濃度は1~11 mMを用いた。また、今回用いたジラジカル体については副生物であるモノラジカル体が5%程度含まれていたため、その影響についても調べた。

【結果・考察】得られたZスキャントレースの一例（入射波長1000 nm）を図3に示す。

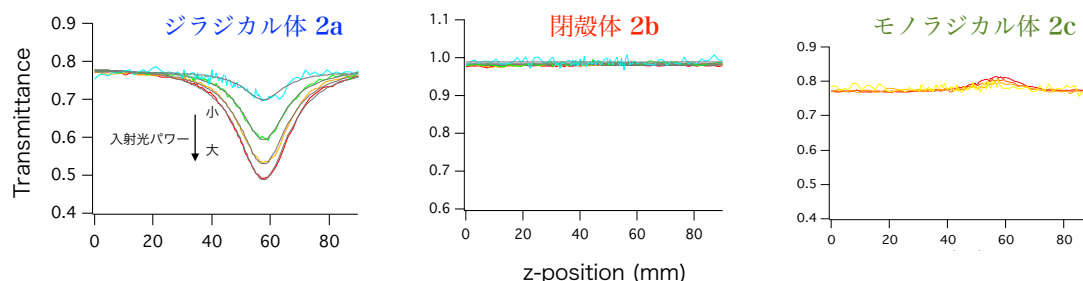


図3 Z-scanトレース(入射波長1000 nm)。

中間ジラジカル性を示すジラジカル体(2a)は二光子吸収による焦点 ($z = 55$ mm) 付近での透過率の低下が見られ、その低下は入射光パワーが強くなるにつれ大きくなるが、閉殻体(2b)は全く透過率の低下が見られなかった。また、モノラジカル体(2c)のみについても測定した結果、一光子吸収の吸収飽和をわずかに示したものの、二光子吸収は観測されず、ジラジカル体に不純物として含まれるモノラジカル体の影響は無視できることが明らかになった。

この測定を波長を変えて繰り返し行い、得られた二光子吸収スペクトルを図4に示す。ジラジカル体は900 nmから1060 nmにわたる幅広い二光子吸収帯を示し、985 nmにおいて二光子吸収断面積は最大値 3300 GMを取ることが分かった。

この最大波長は一光子吸収ピーク波長720 nmの2倍よりも短波長にあり、一光子許容である最低励起状態よりも高エネルギーの励起状態への遷移によるものと考えられる。一方、閉殻体では同じ波長域で二光子吸収は観測されなかった。このように簡略化した構造を持つ化合物(2a,2b)においてもジラジカル体のみが強い二光子吸収を示す。余剰なアクリジン基を含むジラジカル体(1a)は、二光子吸収断面積の最大値として 3600 GMが得られており[3]、アクリジン基を取り払ったとしてもその差は 300 GMに留まる。このことより、Chichibabin類縁骨格が二光子吸収特性を支配していることが示唆され、一重項ジラジカル性は二光子吸収を増強させる一般的な手段として有用であると考えられる。発表においては、ジラジカル体の強い二光子吸収について遷移双極子モーメントの観点からも議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *119*, 4238-4243; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114316.
- [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544-3546.
- [3] K. Kamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 232-241.

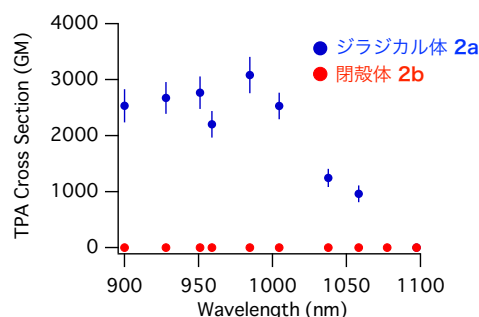


図4 ジラジカル体(2a)と閉殻体(2b)の二光子吸収スペクトル。