

フェムト秒 2 段励起による非対称な構造を持つ
ジアリールエテン誘導体の多光子開環反応：対称性と反応性の相関

¹阪大院基礎工, ²阪市大院工

○長坂龍洋¹, 吉田悠真¹, 五月女 光¹, 小嶋誠也², 宮坂 博¹

Multiphoton-Gated Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative with Asymmetrical Structure as Revealed by Femtosecond Two-Color and Two-Pulse Excitation: Correlation between Molecular Symmetry and Chemical Reactivity

○Tatsuhiro Nagasaka¹, Yuma Yoshida¹, Hikaru Sotome¹, Seiya Kobatake², Hiroshi Miyasaka¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Diarylethene derivatives are one of photochromic materials that undergo the cyclization and cycloreversion reactions in the excited states between the open- and closed-ring isomers. Excellent properties of these derivatives, such as thermal stability of both isomers and high fatigue resistance, have been attracting much attention [1]. These derivatives undergo the effective cycloreversion reaction in higher excited states attained by stepwise two-photon absorption of the visible light [2]. This result suggests that the two-photon-allowed electronic state plays an important role in this reaction. In addition, we have found that this enhanced reactivity in the higher excited state relative to that in the S_1 state is correlated with symmetry of the molecular structure of diarylethene derivatives. In the present study, to elucidate the correlation between molecular symmetry and chemical reactivity, we have measured the two-photon cycloreversion reaction amount of a diarylethene derivative with asymmetrical structure.

【序】 可逆的光誘起環開閉異性化反応を示すジアリールエテン誘導体は、熱的安定性や繰り返し耐久性に特に優れたフォトクロミック化合物である[1]。さらにジアリールエテン誘導体は、可視 1 光子励起では非常に小さい開環反応収率しか持たない系でも、パルスレーザーによる逐次 2 光子励起により高位励起状態が生成した場合、数倍から数十倍の収率で開環反応が進行することも見いだされている[2]。さらに、 S_1 状態に対する高位励起状態の特異な反応性は、ジアリールエテン誘導体の分子構造の対称性と相関があることも示されている。本研究では、非対称な構造を持つジアリールエテン誘導体を対象とし、対称性と反応性の相関を調べるために、2 つのフェムト秒励起光パルスを用いて高位励起状態の反応量を測定した。その結果を対称性の高い誘導体と比較して議論する。

【方法 (実験・理論)】 Figure 1 に、本研究で用いたジアリールエテン誘導体 **BPT** の分子構造とフォトクロミック反応を示す。1 光子開環反応収率が 7.5% であり、ジアリールエテン誘導体の中では中程度の反応性を示す。高位励起状態の反応性を電子状態選択的に調べるために、可視励起光パルス (530 nm, 100 fs) で閉環体を励起し、生成した S_1 状態に対して遅延時間 Δt の後に 2 番目の励起光パルスを照射し (530 nm, 100 fs)、反応が終了した 400 ps 後において観測光パルス (550 nm, 100 fs) により閉環体の

減少量を吸光度変化として検出し反応量を得た。

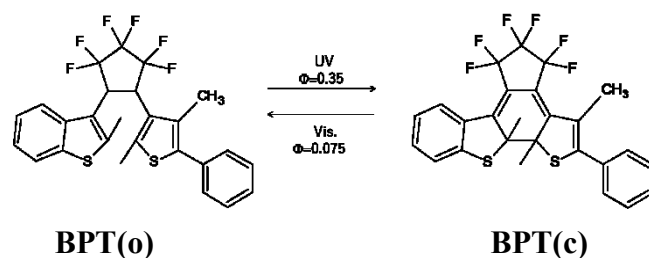


Figure 1. Photochromic reaction of a diarylethene derivative, **BPT**

【結果・考察】 まず **BPT(c)** の 1 光子励起ダイナミクスを調べるために、550 nm 励起 550 nm プローブの過渡吸収測定を行った。Figure 2(a) にフェムト秒 550 nm パルス励起によるヘキサン溶液中の **BPT(c)** の 550 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。550 nm には光励起直後に、基底状態のブリーチング信号が観測された。この負の信号は、1.4 ps の S_1 状態の寿命に対応する時定数と 9 ps 程度の S_1 状態から失活直後の基底状態の高振動準位からの振動緩和に対応する時定数で回復した。その後残存する負の信号は開環反応によって **BPT(c)** が減少したことに対応する。Figure 2(b) に、1 番目の励起光 (530 nm) と 2 番目の励起光 (530 nm) によって誘起される過渡吸光度変化 (550 nm) と 2 つの励起光パルス間の時間差 Δt の関係を示す。光励起直後は正の信号が観測されており、これは高位励起状態の反応収率が S_1 状態より低いことを意味する。この信号は S_1 状態の寿命に従い減衰し負に転じ、最終的に振動緩和の時定数でベースラインまで回復する。この結果は励起状態より失活した基底状態の高振動準位にある分子を再励起した場合、通常の 1 光子反応より高い効率に開環反応を起こすことを示している。反応量から **BPT(c)** の高位励起状態の反応収率を求めた結果、およそ 6% であった。対称性の高い構造の誘導体の S_1 状態、高位励起状態の収率はそれぞれ 1%, 50% であったのに対し[2]、対称性の低い **BPT(c)** の収率は 7.5%, 6% であるから、対称性の低下により反応性の差が小さくなっていることがわかる。講演ではこの S_1 状態と高位励起状態の反応性の違いについて分子構造や分子軌道の対称性の観点から詳細に議論する。

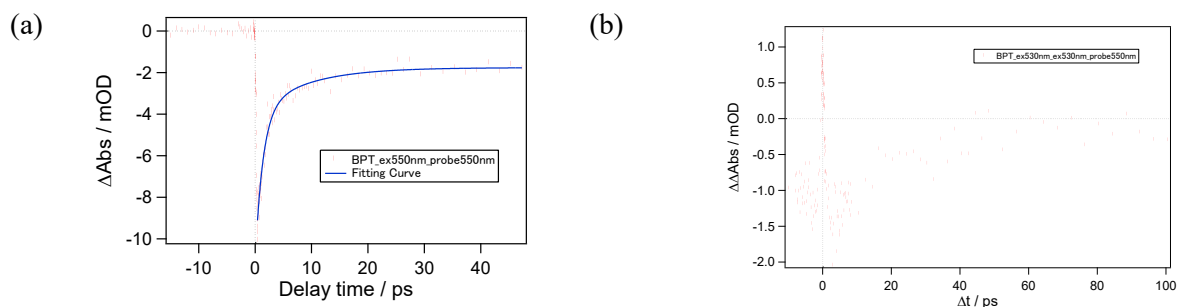


Figure 2. (a) Time profile of transient absorbance changes of **BPT(c)** in *n*-hexane solution excited with a femtosecond 550 nm pulse and monitored at 550 nm. (b) Reaction amount of **BPT(c)** sequentially excited with the first (530 nm) and second (530 nm) pulses, plotted as a function of time intervals between the two pulses.

【参考文献】

[1] M. Irie et al, Chem. Rev. 114, 12174 (2014). [2] M. Murakami et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 14764 (2004).