

6 π 電子系の開環反応における高位励起状態の反応性： 構造緩和と対称性の影響

¹阪大院基礎工, ²奈良先端大院先端科学技術, ³横国大院工
○長坂龍洋¹, 五月女光¹, 河合 壯², 横山 泰³, 宮坂 博¹

Chemical Reactivity of Higher Excited States in the Cycloreversion Reaction of 6 π -Electron Systems : Effects of Structural Relaxation and Symmetry

○Tatsuhiko Nagasaka¹, Hikaru Sotome¹, Tsuyoshi Kawai², Yasushi Yokoyama³,
Hiroshi Miyasaka¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology,
Japan

³ Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Japan

Abstract Diarylethene derivatives undergo effective ring-opening (cycloreversion) reaction in higher excited states attained by stepwise two-photon absorption, compared with that by the one-photon reaction. Two low-lying excited states are a key intermediate state in this reaction enhancement. Our recent investigation has revealed that the excitation of the 2A state leads to the reaction enhancement, while the excitation of the Franck-Condon 1B state does not result in the efficient cycloreversion reaction. This specific behavior of diarylethene derivatives can be explained by the symmetry of the wave function and molecular geometry in the intermediate state. In order to elucidate the generality of these factors in other 6 π -electron systems, we have investigated the two-photon cycloreversion reactions of dithiazolylarylene and fulgide derivatives with rigid and asymmetrical structure.

【序】ジアリールエテン誘導体は、閉環体（着色体）と開環体（無色体）の間で、光誘起環開閉反応を示すフォトクロミック化合物である。我々は、① 閉環体が可視光の逐次2光子吸収によって高い励起状態を生成した場合、非常に高効率な開環反応を行うこと、一方、② 同程度の紫外光の1光子励起では、このような反応の促進が起これないことを見出し、そのダイナミクスやメカニズムの研究を行ってきた[1]。フェムト秒2パルスによる逐次2光子励起による測定の結果、可視1光子励起で生成する1B状態をさらに励起した場合には開環反応は促進されないが、数100fsの時定数で1Bから生成する2A状態を励起した場合には、高位電子励起状態から高効率な開環反応が進行することがわかった。これはA状態から光学許容吸収で生成するB状態は、開環反応に関与するC-C結合の間に波動関数の節を持つが、Bから吸収で生成するA状態は節を持たないことに起因するためと考えられる[2,3]。また閉環体励起状態は2Aに遷移後、3ps程度の時定数で構造緩和を行うが、緩和後の2A状態を励起した場合には、高位電子励起状態から開環反応がより効率的に進行することも明らかになった[2,3]。これは、高位電子励起状態はその寿命が短く(300fs程度)、大きな分子の構造変化の前に失活するので、2光子目の吸収のFranck-Condon核配置が、開環反応に大きく影響を与えることを示すと考えられる。また高位励起状態がBの場合、基底状態からの光学遷移が可能となると考えられるが、②の結果が観測されたのは、垂

直遷移では到達できない分子の構造を含めた電子状態が開環反応に重要な役割を果たすことを示すと考えられる。今回は、高位電子状態の開環反応に対する軌道の対称性と分子の構造の役割の一般性を確認するために、 6π 電子系ではあるが対称性が低いフルギド誘導体 (Fig. 1a, **F**)と剛直な構造をもつ誘導体 (Fig. 1b, **DTA**)を対象に、その2光子開環反応をフェムト秒2段階励起により測定した。

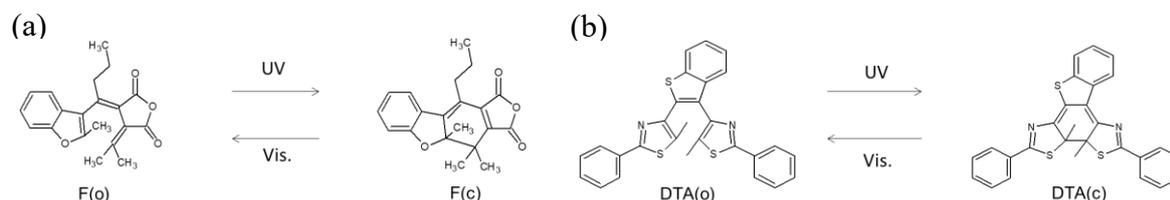


Figure 1. Photochromic reactions of (a) **F** and (b) **DTA**.

【実験】 1 番目の可視フェムト秒パルスで閉環体を励起し、生成した S_1 状態に対して遅延時間 Δt の後に2番目の励起パルスを照射した。開環反応が終了した 400 ps で閉環体の減少量を過渡吸光度変化として検出し開環反応量を決定した。

【結果・考察】 Fig. 2 に、**DTA(c)** の2段階励起による開環反応量を2パルスの照射時間差 (Δt) の関数として図示した。 $\Delta\Delta\text{Abs}$ は1光子反応の寄与を差し引いた閉環体吸収の減少量で、負の値は2番目の励起光による開環反応の増大を示す。図中の $-\Delta\Delta\text{Abs}$ は 1B 状態から 2A 状態への内部転換によって 1 ps 以内に増加し、その後、励起状態寿命に対応する 25 ps の時定数で反応量が減少した。この結果は 1B 状態ではなく 2A 状態の励起によって高効率な開環反応が進行することを示す。しかし、**DTA(c)** の場合には他の誘導体において観測された数 ps 程度の構造緩和による反応の増加の過程は観測されなかった。この結果は、**DTA(c)** が剛直な構造を持ち大きな構造変化を進行しにくいと考えられる。2A 状態の励起で生成する高位励起状態の反応収率は 10-20% と 1 光子開環反応収率 (0.8%) よりも大きな値ではあるが、1 光子開環反応収率が同程度のジアリールエテン誘導体の高位励起状態の反応収率 (50-90%) と比べて低い。この結果も構造緩和が高位励起状態の反応性に影響を与えていることを示すと考えられる。一方、フルギド誘導体では、1B と 2A の励起後の反応性の違いに加え、ジアリールエテン誘導体と同様に数 ps の開環反応量の増加が確認されたが、1 光子反応量と 2 光子反応量の比は対称性の良いジアリールエテンよりは小さな値となった。

以上のように、 6π 電子系の高位励起状態の反応性は、基本的には波動関数の対称性に基づく選択律が支配すること、またこれに加えて、数 ps の時間スケールで生成する 2A 状態の構造緩和も高位励起状態の開環反応に重要な役割を果たすことを支持する結果が得られた。講演では、励起波長の効果、他のジアリールエテンやフルギド誘導体の結果を含めて総合的に議論を行う。

【参考文献】

- [1] H. Miyasaka, S. Ito, Y. Ishibashi, "Photon-Working Switches", ed. by Y. Yokoyama, K. Nakatani, pp. 225–235, Springer, Berlin, (2017).
- [2] H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159 (2017).
- [3] T. Nagasaka, H. Sotome, Y. Yoshida, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, submitted, 2018.

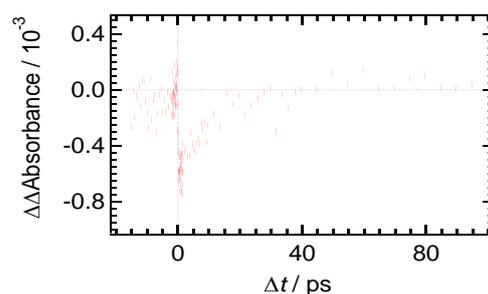


Figure 2. Two-photon cycloreversion reaction amount of **DTA(c)** induced by the stepwise two-photon excitation vs. the time interval between the two pump pulses, Δt . Wavelengths of the pump 1 and pump 2 were 600 and 730 nm, respectively.