

光生成ビラジカルの可逆的原子価光異性化ダイナミクス

青学大理工

○徳永彩子, 武藤克也, 阿部二郎

Reversible valence photoisomerization of photogenerated biradical

○Ayako Tokunaga, Mutoh Katsuya, Jiro Abe

Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

【Abstract】 The electronic structure of a molecule with singlet biradical character depends on the planarity in the molecular structure. In the case of a singlet biradical with a flexible structure, it may exist as a thermal equilibrium between an open-shell biradical form and a closed-shell quinoidal form. It is significant to investigate the dynamics of the valence isomerization process starting from one state to the equilibrium state, where the bond formation and dissociation processes can be observed in real time. Previously, we reported a photochromic molecule, Py-RPIC, which exhibits a valence isomerization from the photogenerated biradical species to the quinoidal species [1]. Py-RPIC is a good candidate for the direct observation of a valence isomerization because it can generate the biradical repeatedly. Here, we report a kinetic study on the thermal equilibrium process between the biradical and the quinoidal forms and an unprecedented photoisomerization of the equilibrium revealed by using a double pulse nanosecond laser flash photolysis measurement.

【序】一重項ビラジカル分子は、開殻ビラジカル構造が閉殻キノイド構造との共鳴構造として存在する場合と、それらが独立した熱平衡として存在する場合がある。後者の場合、一方の状態から熱平衡に至るまでの原子価異性化過程を詳細に検討することは、動的な共有結合を基礎から理解する上で意義あるものである。しかし、外部刺激によりビラジカルを生じる分子は稀であることから、ビラジカルーキノイド間の原子価異性化ダイナミクスを観測することは困難であった。我々は以前、高速フォトクロミズムを示すフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体誘導体 (Py-RPIC) において、紫外光照射直後に生成するビラジカル (フェノキシラジカルおよびイミダゾリルラジカル) がマイクロ秒の時間領域で閉殻キノイド構造へと原子価異性化し、最終的にはそれらの熱平衡に達することを見出した[1]。そこで本研究では、Py-RPIC のナノ秒過渡吸収分光測定で得た過渡吸収スペクトルのグローバル解析を行うこと、および2段階励起過渡吸収測定によってビラジカルとキノイドの光応答性を調べることで、ビラジカルーキノイド原子価異性化過程に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

【方法】233~298 K の各温度において、Py-RPIC トルエン溶液のナノ秒過渡吸収測定を行った。紫外ナノ秒パルス (355 nm, 5 ns) 励起光とし、過渡種の時間減衰および過渡吸収スペクトルを取得した。また、光生成過渡種であるビラジカルおよびキノイドの光応答性を調べるために、紫外-可視ナノ秒パルスレーザーを用いた2段階励起過渡吸収測定を行った。紫外励起光ナノ秒パルス (355 nm, 5 ns) で閉環体を励起し、生

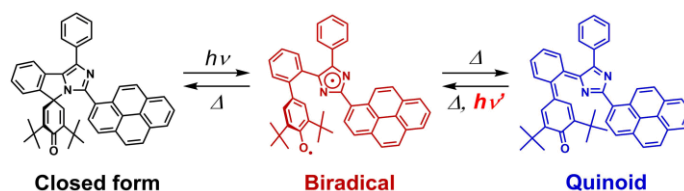


Fig. 1. Photochromic scheme of Py-RPIC.

成したビラジカルとキノイドの混合状態に対して遅延時間を設けて 2 発目の励起光パルス (430 nm) を照射し、その後の過渡種の時間減衰、および過渡吸収スペクトルを得た。

【結果・考察】紫外光励起によって得た 298 K における Py-RPIC の過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。励起直後にビラジカルに由来する波長 520 nm および 950 nm 付近を中心とした幅広い吸収帯が見られた後、励起後約 1.3 μs 後までにキノイドに由来する 400 nm 付近の吸収帯の立ち上がりが観測された。得られた過渡吸収スペクトルの時間変化を、ビラジカル-キノイド原子価異性化反応による二状態平衡モデルとしてグローバル解析を行った。ここで、ビラジカルからキノイドへの反応を正反応、キノイドからビラジカルへの反応を逆反応と定義する。その結果、298 K における正反応および逆反応の速度定数は、それぞれ $k_A = 2.90 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ および $k_B = 0.76 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり、298 K における平衡定数 $Kc = k_A / k_B$ は 3.8 と算出された。同様に各温度における k_A および k_B を算出し、アイリングの式を用いて正反応と逆反応の活性化パラメータを決定した。また、紫外-可視段階励起による過渡吸収スペクトル測定では、二つの励起光パルス間の遅延時間を 40 μs に設定した結果、可視光励起直後 (40.6 μs) のスペクトルが紫外光照射後 3.5 μs 後のスペクトルと一致した。この結果は、キノイドが可視光照射によってビラジカルに光異性化したことを示唆する。また、観測波長を 520 nm に固定し、遅延時間を変化させて測定を行った。2 発目の励起光である可視光照射直後に見られる吸光度の増加分を $\Delta\Delta\text{Absorbance}$ と定義し、遅延時間に対してプロットしたところ、グローバル解析により得られたキノイドの増加速度と一致した。この結果より、ビラジカルへの可視光照射によってはナノ秒領域の光反応を生じない一方で、キノイドは可視光照射によって閉環体と同様に結合解離を生じ、ビラジカルへ原子価異性化反応を生じることが明らかになった。

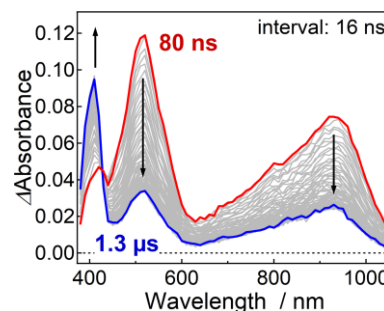


Fig. 2 Transient absorption spectra of Py-RPIC in toluene ($5.7 \times 10^{-5} \text{ M}$) at 298 K on the microsecond time scale excited with a 355 nm nanosecond laser pulse (5.5 mJ/pulse).

成したビラジカルとキノイドの混合状態に対して遅延時間を設けて 2 発目の励起光パルス (430 nm) を照射し、その後の過渡種の時間減衰、および過渡吸収スペクトルを得た。

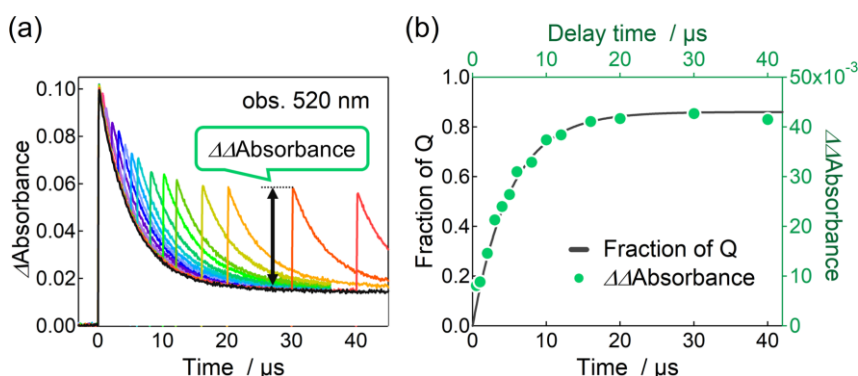


Fig. 3 (a) Temporal changes of the transient absorbance at 520 nm of Py-RPIC after the double laser pulse excitation at 243 K (in toluene, $4.2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{ex1}} = 355 \text{ nm}$, pulse width = 5 ns, pulse energy = 3.5 mJ; $\lambda_{\text{ex2}} = 430 \text{ nm}$, pulse width = 5 ns, pulse energy = 6.6 mJ, delay time = 500 ns–40 μs). (b) Black solid line: rise profile of the fraction of Quinoid obtained by global analysis of the transient absorption spectra measured by single laser pulse excitation at 243 K. Green circles: $\Delta\Delta\text{Absorbance}$ at 520 nm as a function of the delay time.

【参考文献】

- [1] Y. Kobayashi, K. Shima, K. Mutoh, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3067 (2016).
 [2] A. Tokunaga, K. Mutoh, T. Hasegawa, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1833 (2018).