

## 光定常状態間遷移に基づいた アゾベンゼン誘導体の異性化反応経路の探索

<sup>1</sup>神戸大院・理

○荒井仁美<sup>1</sup>, 和田昭英<sup>1</sup>

### Investigation of isomerization pathways of azobenzene derivatives based on transition between photostationary states

○Hitomi Arai<sup>1</sup>, Akihide Wada<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kobe University, Japan

**【Abstract】** Many reaction pathways exist in photochemical reaction, and knowledge of the pathways is important to understand reaction network. However, molecules that have several isomers have many isomerization pathways and complicated reaction networks, so conventional one-color pump-probe methods are insufficient to investigate details of reaction pathways. In this study, we developed an experimental system to observe temporal absorption change induced by transition between photostationary states. In the system, several photostationary states can be generated by selecting irradiation combination of two color laser beams and different reactions depending on photostationary states can be observed. Developed system was applied to SR7B that includes two azo groups and shows four isomers<sup>[1]</sup>. SR7B has several photo/thermal isomerization pathways and, thus has complicated isomerization network. By observing and analyzing difference of reaction behavior, we proposed a model of isomerization pathways including four SR7B isomers.

**【序】** 光化学反応には並行した反応経路が複数存在しており、反応を理解するためにはそれら反応経路のネットワークを知ることが重要となる。一般的に超高速分光は反応を観測・理解するうえで強力なツールとなるが、一方でこのような方法では光定常状態における複数の励起状態や複雑な反応経路を含む反応を探索することが難しい。特に近年のエネルギー問題で鍵となる太陽光を利用した反応のように、多色の光が関与する光定常状態での反応の全体像を理解するには不向きである。そこで本研究では、2色の連続光を照射して得られる様々な光定常状態間遷移の時間分解観測システムの開発を行った。光定常状態は分子に光を照射し続けたときに複数の反応が平衡になった状態であり、照射する光の波長や強度を変えることで様々な定常状態を作ることができる。多数の異性体を持つ分子の場合、光定常状態ごとに異性体の分子数の割合が異なるので、光定常状態を遷移させたときにその状態ごとに違った反応を観測できることが期待される。そこでアゾ基を2つ持ち4つの異性体が存在するSR7B(別名 oil violet)について、構築した測定システムを用いて反応経路のネットワークの検討を行った。SR7Bはどちらのアゾ基もtrans位を持つTT体が最も安定であり、TT体とCT体(Fig. 1)は520~580 nmに吸収を持ち、ナフチル基に付いたアゾ基がcis位を持つTC体とCC体は600 nm以上に吸収を持つ<sup>[1]</sup>。SR7Bは複数の異性化反応が起こり、複雑な異性化反応経路であると予想されるので、反応経路ネットワーク研究の良いモデル分子であると期待される。

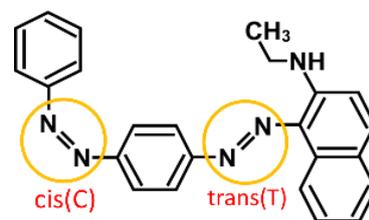


Fig. 1. SR7B(oil violet), CT type

**【方法】**装置の概略を Fig. 2 に示す。励起光源には 532 nm (~85 mW) と 650 nm (~125 mW) の 2 色の CW Laser を用いており、2 色の Laser 光は Fig. 2 の (a)、(b) の 2 つのシャッターによって制御されている。(a) は 2 色の Laser の ON/OFF の組み合わせを 3 パターン選択できる。(b) はシャッターの位置で集光させた 2 色の Laser を同時に ON/OFF 切替し、切替に要する時間は ~10 msec である。Laser の ON/OFF を切り替え、光定常状態と基底状態間を遷移させたときの透過光スペクトルを、ダイオードアレイ分光器 (Ocean Optics、USB400) を用いて 50 msec の積分時間ごとに測定し、遅延時間と  $\Delta\text{Abs}$  (励起光非照射時の吸光度との差) の 2 次元スペクトルを得た。プローブ光源にはクリプトン電球の白色光を用いた。試料には SR7B のジエチルエーテル溶液 0.3 mM を用いており、室温で測定を行った。

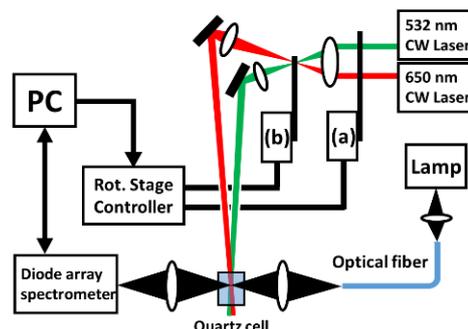


Fig. 2. Experimental setup

**【結果・考察】**今回は 650 nm の Laser 強度を 0~125 mW の間で 5 段階で変化させて、多色励起による反応挙動の違いを観測した。Laser を ON→OFF に切り替えた場合について、2 色励起による特徴が最も顕著に見られた 650 nm の Laser が 125 mW のときの吸収強度変化 ( $\Delta\text{Abs}$ ) の 2 次元スペクトルを Fig. 3(a) に示す。また 5 段階の Laser 強度において、ブリーチングが大きく見られる 525 nm 付近で切り出した  $\Delta\text{Abs}$  の時間変化を Fig. 3(b) に示す。532 nm 単色励起の場合 (黒線) は  $\Delta\text{Abs}$  が単調に変化するが、2 色励起では反応初期に特徴的な挙動を示すことを見出した。これらの反応を帰属するために 5 段階の励起強度について時定数を共通させたグローバル fitting を行った。615 nm 付近の過渡吸収は TC 体と CC 体の 2 つの異性体の異性化反応に限定して解析できるので、始めに 615 nm 付近の変化について fitting を行い、0.19 sec (CC→TC) と 2.33 sec (TC→TT) の 2 つの時定数を得た。さらに 532 nm 単色励起における 525 nm 付近と 615 nm 付近の変化を比較して、0.61 sec (CT→TT) の時定数を得た。これら 3 つの時定数を固定して 525 nm 付近の変化について fitting を行うと、 $\Delta\text{Abs}$  の時間変化を良く再現できた。以上の解析結果から、熱異性化反応経路として Fig. 4(a) のような経路を結論した。また 650 nm の Laser 強度と  $\Delta\text{Abs}$  の関係から、光異性化として Fig. 4(b) に示した経路を持つと結論付けた。一方、Laser を逆方向の OFF→ON (532 nm: 85 mW、650 nm: 0 ~ 125 mW) に切り替えた場合でも、平衡に達するのに 0.1 秒 ~ 秒オーダーの時間を要する変化が観測された。これは複数の光異性化と熱異性化が同時に進行し、それらが平衡になるまでにかかる時間であると考えられる。さらに 650 nm の Laser 強度によって  $\Delta\text{Abs}$  の時間変化の様子が異なることも見出した。ON→OFF と OFF→ON の両方の結果に基づいた解析・考察そしてスペクトルの詳細については発表で述べる。

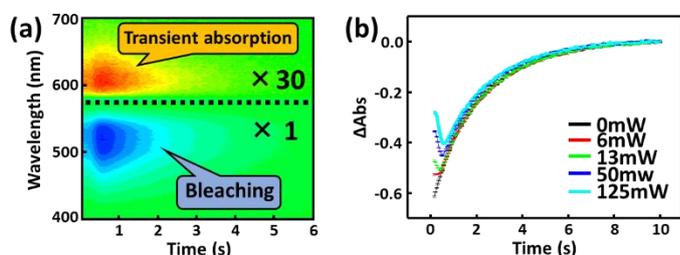


Fig. 3. (a) Two-dimensional  $\Delta\text{Abs}$  spectrum, (b)  $\Delta\text{Abs}$  change around 525 nm (ON→OFF)

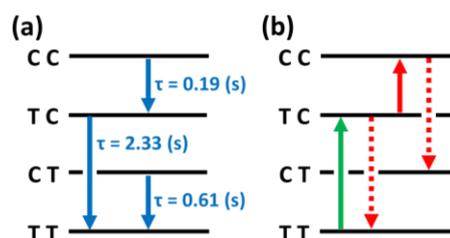


Fig. 4. Pathway models of (a) thermal isomerization and (b) photoisomerization

### 【参考文献】

[1] H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **332**, 364 (2017)