

ジアリールエテン誘導体の開環反応ダイナミクス：  
紫外及び赤外時間分解吸収分光による開環体生成の直接観測

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>青学大院理工

○五月女 光<sup>1</sup>, 岡島 元<sup>2</sup>, 長坂龍洋<sup>1</sup>, 立井佑果<sup>1</sup>, 坂本 章<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

**Cycloreversion Dynamics of a Diarylethene Derivative:  
Direct Observation of Formation of the Open-Ring Isomer Using  
Ultraviolet and Infrared Transient Absorption Spectroscopy**

○Hikaru Sotome<sup>1</sup>, Hajime Okajima<sup>2</sup>, Tatsuhiro Nagasaka<sup>1</sup>, Yuka Tachii<sup>1</sup>, Akira Sakamoto<sup>2</sup>,  
Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

**【Abstract】** Diarylethene (DAE) derivatives undergo a reversible photoisomerization reaction between the open- and closed-ring isomers. To date, we have investigated the cycloreversion (ring-opening) dynamics of DAE derivatives using transient absorption spectroscopy in the visible region, and revealed that the cycloreversion reaction is complete within a few tens picoseconds after photoexcitation.<sup>1,2</sup> In the previous works, however, the reaction dynamics was discussed on the basis of population change of photoexcited closed-ring isomer (reactant), inhibiting direct monitoring of formation of the open-ring isomer (photoproduct). In the present study, we have applied transient absorption spectroscopy in the ultraviolet and infrared regions to the cycloreversion reaction of a DAE derivative in order to directly detect the formation of the open-ring isomer.

**【序】**ジアリールエテン (DAE) 誘導体は、開環体と閉環体の2種類の異性体の中で、Woodward-Hoffmann 則に従う  $6\pi$ 電子環状反応を示す。光異性化に伴う分子物性の変化を利用した電導性や光学特性などの光スイッチング系への応用、また分子の構造変化に起因した巨視的な結晶形状の変化等の光メカニカル材料としても注目を集めている。これまでに我々は可視域の過渡吸収分光法を用い DAE 誘導体の開環反応ダイナミクスを調べ、光励起後数十ピコ秒以内に反応が完結することを明らかにした。しかし、光励起された閉環体のポピュレーションの減少に基づき反応ダイナミクスを議論しており、生成物である開環体の吸収帯が可視域に存在しないため、実際に開環体がいつ生成しているかの直接観測には至っていなかった。そこで本研究では過渡吸収分光の観測範囲を、開環体の吸収帯が存在する紫外域と、開環体と閉環体の吸収の重なりが少ない中赤外域に拡張し、DAE の開環反応における開環体生成の直接観測を行った。

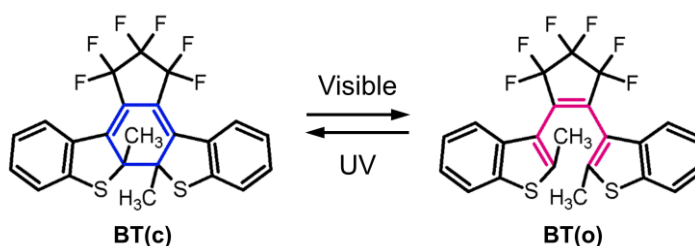


Figure 1. Chemical formula of a diarylethene derivative, BT.

【実験】ベンゾチオフェン骨格をもつ DAE 誘導体 (**BT**, Figure 1) を試料とした。紫外域の過渡吸収測定では、光パラメトリック増幅器 (OPA) の出力 (530 nm, 100 fs) を励起光とした。観測光として、Ti:Sapphire 再生増幅器の出力 (802 nm) を第 2 次高調波に変換した後、CaF<sub>2</sub> 板に集光照射することにより紫外域の広帯域光 (280-400 nm) を得た。赤外域の過渡吸収測定の観測には、OPA 及び DFG 過程により得た中赤外光 (1250-1450 cm<sup>-1</sup>) を用いた。励起光は同様に 530 nm の OPA 出力を用いた。

【結果・考察】Figure 2a に **BT(c)**/*n*-hexane 溶液の紫外域の過渡吸収スペクトルを示す。光励起後 0.1 ps のスペクトルには、基底状態ブリーチング (GSB, 345-370 nm) と励起状態吸収 (ESA, 290-345 nm, 370 nm 以降) が観測された。このうち、320 nm 付近の吸収帯は数ピコ秒の時間スケールでブルーシフトする様子が確認できる。これは振動緩和及び構造緩和に由来すると考えられる。その後、ESA は 22 ps の時定数で減衰し、100 ps で負の信号が残った。この負のバンドは開環反応が起こったことによる閉環体の減少に対応する。

より明瞭に開環体の生成を確認するため、同様の励起波長で時間分解赤外吸収スペクトルを測定した。Figure 2b に **BT(c)**/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の時間分解赤外吸収スペクトルを示す。遅延時間 0 ps において 1340 cm<sup>-1</sup> に基底状態ブリーチング信号と 1370 cm<sup>-1</sup> 付近に比較的ブロードな励起状態吸収が観測された。その後これらのスペクトルの特徴は数十ピコ秒スケールで減衰し、代わりに開環体に由来する 1280 cm<sup>-1</sup> に新たな吸収ピークが現れた。その後 50 ps 以降で、ブリーチング信号と開環体の吸収が残った。一連の結果は、光励起により S<sub>1</sub> 状態に遷移した **BT(c)** は S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> 円錐交差を介して、22 ps の時定数で生成物である開環体に至ることを示す。講演では、開環反応終了後に起こる異なるコンフォーマー間の平衡化についても詳細に議論する。

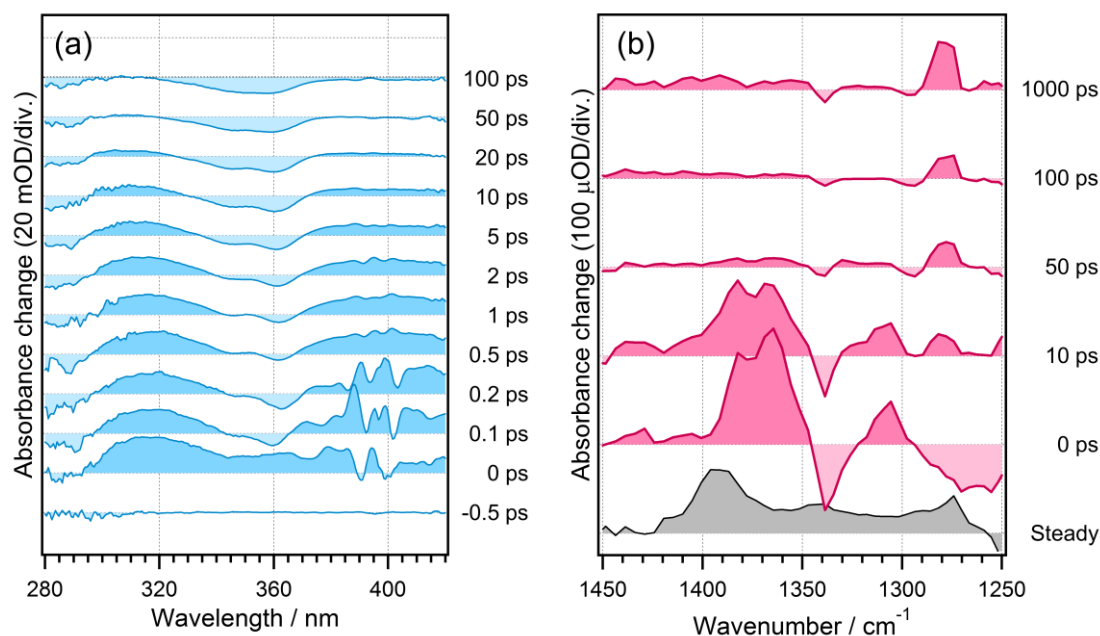


Figure 2. Transient absorption spectra of **BT(c)** excited at 530 nm in the (a) ultraviolet and (b) infrared regions. **BT(c)** was respectively dissolved in *n*-hexane and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### 【参考文献】

- [1] Y. Ishibashi *et al.* *J. Phys. Chem. C* **120**, 1170 (2016).  
 [2] H. Sotome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159 (2017).