

芳香族置換基を付加した N,N' -インジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス

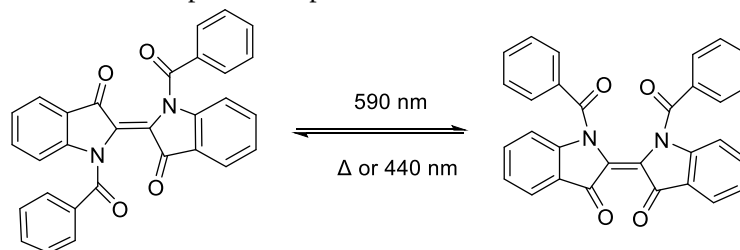
(立命館大学¹⁾ ○清水 優輝¹・邨井 孝行¹・石川 宙¹・松中 由有¹・伊澤 有悟¹・片山 礼央奈¹・小島 理沙¹・長澤 裕¹

Photoisomerization dynamics of N,N' -substituted indigo derivatives with aromatic substituents (¹*Ritsumeikan University*)○Yuki Shimizu,¹ Takayuki Murai,¹ Sora Ishikawa,¹ Yu Matsunaka,¹ Yugo Isawa,¹ Reona Katayama,¹ Risa Kojima,¹ Yutaka nagasawa,¹

N,N' -Diacetylindigo (DAI) exhibits *trans-cis* photoisomerization, in which the *cis*-form is thermally unstable and returns to the *trans*-form even in the dark, i.e., T-type photochromism. Furthermore, *cis*-form of DAI exists in two rotamers (head-head and tail-tail), depending on the orientation of the methyl moiety (head) and the carbonyl moiety (tail) of the two acetyl groups. When the methyl moiety of the acetyl group of DAI is replaced with phenyl or naphthalene, steric hindrance increases and π - π interaction is also expected to get involved. Therefore, we conducted a comparative study to examine how these effects affect the photoisomerization reaction utilizing low-temperature measurements and femtosecond time-resolved transient absorption (TRTA) spectroscopic measurements. In this study, we have synthesized N,N' -dibenzoylindigo (DBI) and N,N' -dinaphthoylindigo (DNI), and compared them with DAI. The femtosecond TRTA spectroscopic measurements revealed that the excited state lifetime of DBI and DNI are extremely shorter than that of DAI, i.e., 2.1 ns.¹⁾

Keywords : Photoisomerization ; Indigo ; Transient Absorption

N,N' -ジアセチルインジゴ (DAI) は光照射によりトランス-シス異性化反応すが、シス型は熱的に不安定であり、暗所においてもトランス型に熱的に戻る T 型フォトクロミズムを起こす。さらに DAI のシス体には、2つのアセチル基のメチル部位 (head) とカルボニル部位 (tail) の向きにより、2つの回転異性体 (head-head と tail-tail) が存在する。DAI のアセチル基のメチル部位をフェニルやナフタレンで置換すると、立体障害が大きくなり、 π - π 相互作用の関与も予想される。そこで、これらの効果が光異性化反応にどのような影響をおよぼすか、低温測定やフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定等により比較検討した。本研究では、 N,N' -ジベンゾイルインジゴ (DBI) と N,N' -ジナフトイルインジゴ (DNI) を合成し、DAI との比較を行った。フェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った結果、DAI の励起寿命 2.1 ns¹⁾ に比べ、DBI と DNI の寿命はそれぞれ 60 ps と 100 ps と非常に短いことが明らかとなった。



References

- 1) D. C. Nobre, et al, *Dyes and Pigments*. 2020, 176, 108197.