

分子内水素結合を有する Z-ピリジンヘミインジゴの励起状態ダイナミクス

(立命館大学院) ○吉田 礼央奈・邨井 孝行・清水 優輝・松中 由有・石川 宙・伊澤 有悟・長澤 裕

Excited state dynamics of Z-pyridinehemiindigo with an intramolecular hydrogen bond (¹*Ritsumeikan University*) ○Reona Yoshida, Takayuki Murai, Yuki Shimizu, Yu Matsunaka, Sora Ishikawa, Yugo Isawa, Yutaka Nagasawa

The reversible visible-light induced photoisomerization of hemiindigo has attracted many attention in recent years as an attractive candidate for photoswitch. However, 2-(2-pyridylmethylidene)indolin-3-one (2PMI) forms an intramolecular hydrogen bond (IHB) in the Z configuration and does not exhibit photoisomerization.¹⁾ Indigo that forms two IHBs also does not show E-Z photoisomerization, which is interpreted as due to the photoexcited intramolecular proton transfer (ESIPT) along the IHB which induces fast nonradiative decay. However, the enol form of indigo, which is the product of ESIPT, has actually been observed only for the case of "solvent-mediated ESIPT" in an aqueous solution of indigo carmine. To investigate the possibility that ESIPT also occurs in 2PMI, the excited state dynamics was monitored by femtosecond transient absorption (TA) spectroscopy. As a result, in methanol (MeOH) solution, the peak of the excited state TA spectrum shifted from 510 nm to 530 nm with time (Fig. 1b), suggesting the existence of an intermediate state. Similar experiments were also performed on a derivative with a structure similar to 2PMI although without IHB.

Keywords : Photochromism; Transient Absorption spectroscopy; Hemiindigo

可視光によるヘミインジゴの可逆的な光異性化は、フォトスイッチとして魅力的で近年注目されているが、2-(2-Pyridylmethylidene)indolin-3-one (2PMI)は、Z体で分子内水素結合 (IHB) を形成し、光異性化を示さない¹⁾。2つの IHB を形成するインジゴも E-Z 光異性化を示さないが、その理由として、IHB に沿った光励起分子内プロトン移動(ESIPT)が高速の無輻射失活を誘発しているためであると解釈されている。しかし、実際にプロトン移動の生成物であるエノール型インジゴが観測されたのは、インジゴカーミン水溶液における「溶媒媒介型 ESIPT」の場合のみである。

そこで、2PMI についても ESIPT が起こる可能性を検討するため、フェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトル測定により、その励起状態ダイナミクスを観測した。その結果、メタノール(MeOH)溶液では、励起状態の過渡吸収スペクトルのピークが時間とともに 510 nm から 530 nm 付近に変化し (Fig. 1b)、中間体の存在が示唆された。また、2PMI と類似の構造で IHB を有しない誘導体についても同様の実験を行った。

1) M. Ikegami & T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1783.

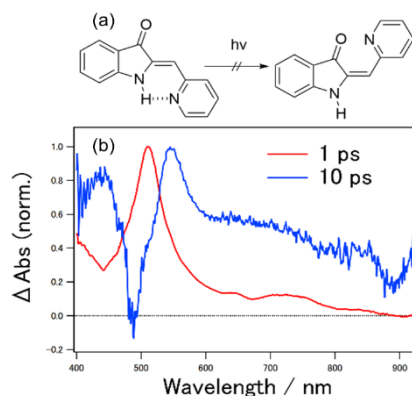


Fig. 1. (a) Molecular structure and photo-isomerization of 2PMI. (b) Normalized fsTA spectrum of 2PMI in MeOH solution.