

ペリナフトインジゴの光励起ダイナミクスおよび光反応性の解明

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

Elucidation of photoexcitation dynamics and photoreactivity of *peri*-naphthoindigo

(Ritsumeikan University) ○Hiroto Ikegami, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yu Matsunaka, Yuki Shimizu, Yugo Isawa, Reona Yoshida, Yutaka Nagasawa

Indigo, a blue dye, possesses two intramolecular hydrogen bonds and a keto-type molecular structure, and is considered to exhibit intramolecular proton transfer (ESIPT) upon photoexcitation. In contrast, *peri*-naphthoindigo (Fig. 1a, *p*-NI), which has naphthalene rings at both ends, has been reported to be an enol structure¹⁾. However, *p*-NI possesses an absorption band in the visible region, even though the central carbon-carbon bond is a single bond for the enol structure. Therefore, it is considered that the enol type *p*-NI could be in equilibrium with the keto-type due to intramolecular proton transfer. In support of this, when the absorption spectrum was measured at low temperatures, the single peak, which was broad at room temperature, was split into two peaks at 610 nm and 665 nm. Furthermore, to confirm whether ESIPT occurs in *p*-NI, femtosecond transient absorption (fsTA) spectra were measured, and it was observed that the excited-state absorption peak shifted from 770 nm to 725 nm over the period from 100 femtoseconds to 50 picoseconds (Fig. 1b).

Keywords: Transient Absorption spectroscopy, Indigo, ESIPT

藍色の染料インジゴは分子内水素結合を2つ有し、ケト型の分子構造であり、光励起により分子内プロトン移動 (ESIPT) が起こるとされる。これに対し、両端にナフタレン環を有するペリナフトインジゴ (Fig. 1a, *p*-NI) はエノール型と報告されている¹⁾。エノール型では中心炭素-炭素結合が単結合にもかかわらず、*p*-NI は可視部に吸収帯を持つ。そこで、エノール型のみではなく、分子内プロトン移動により、ケト型の構造と化学平衡になっていることが考えられる。これを裏付けるように、低温で吸収スペクトルを測定にすると、室温では幅広であった一つのピークが、610 nm と 665 nm のピークに分裂することが確認された。さらに、ESIPT が *p*-NI で起こっているか確認するため、フェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトルの測定を行ったところ、励起状態の吸収ピークが 100 フェムト秒から 50 ピコ秒にかけて、770 nm から 725 nm へと変化していく様子が観測された (Fig. 1b)。

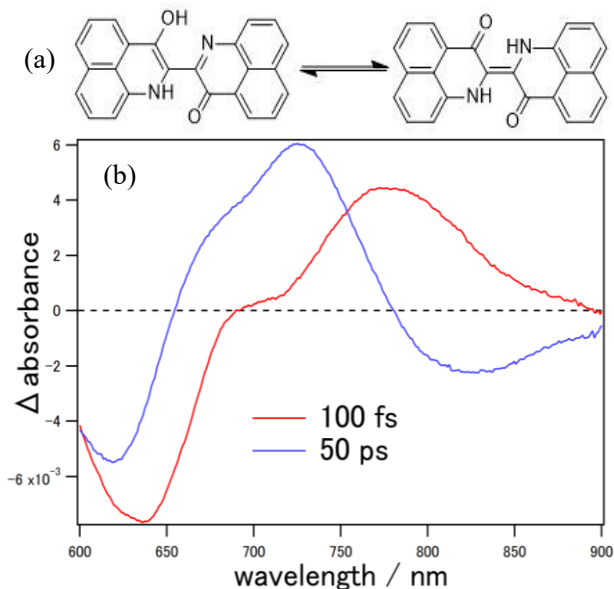


Figure 1. (a) molecular structure of *p*-NI. (b) fsTA spectrum of *p*-NI.

1) Rashmi J. Das and Kingsuk Mahata, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5027-5031