

## ニトロ基を導入したフェノチアジン-イミダゾリルラジカル複合体の新奇光応答特性

(立命館大生命科学<sup>1</sup>・青学大理工<sup>2</sup>) ○川西 康貴<sup>1</sup>・武藤 克也<sup>2</sup>・阿部 二郎<sup>2</sup>・小林 洋一<sup>1</sup>

Photophysical Properties of a Nitro-Substituted Phenothiazine-Imidazolyl Radical Complex Derivative. (<sup>1</sup>Ritsumeikan Univ., <sup>2</sup>Aoyama Gakuin Univ.) ○Yasuki KAWANISHI<sup>1</sup>, Katsuya MUTOH<sup>2</sup>, Jiro ABE<sup>2</sup>, Yoichi KOBAYASHI<sup>1</sup>

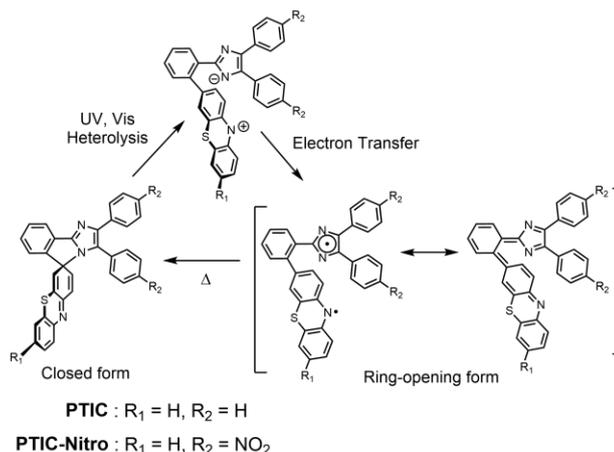
Phenothiazine-imidazolyl radical complex (PTIC) shows the photoinduced heterolysis and generates a charge transfer (CT) state upon light irradiation. After the generation of the CT form, the neutral ring-opening form is formed by electron transfer in a stepwise manner. In this study, we synthesized a nitro-substituted PTIC derivative. It is expected that the lifetime of the CT state is extended by substituting the nitro group to the imidazole moiety because the electron withdrawing group decreases the reduction potential of the imidazole moiety and stabilizes the CT state relative to the S<sub>1</sub> state.

**Keywords** : Heterolysis, Photochromism, Radical, Charge Transfer State, Bond Dissociation

フェノチアジン-イミダゾリルラジカル複合体 (PTIC) は光照射によってヘテロリシスが起こり、電荷移動 (CT) 状態と中性の開環体を段階的に形成する特異なフォトクロミック特性を示す (Scheme 1)<sup>1)</sup>。しかし、生成する CT 状態の寿命は極めて短く、更なる長寿命化が必要である。

本研究では、PTIC のイミダゾール部位に電子吸引性置換基であるニトロ基を導入した誘導体 (PTIC-Nitro) を合成し、その光応答特性を過渡吸収スペクトル測定により明らかにした。390 nm の波長の光で PTIC-Nitro を励起すると、励起直後から 500 nm 付近に過渡吸収スペクトルが観測された。このスペクトルはフェノチアジンカチオンと類似しており、PTIC-Nitro においても光励起によりヘテロリシスが起こり、CT 状態を形成することが明らかになった。さらに、ベンゼン中における PTIC の CT 状態の寿命は 1 ps 程度である一方、PTIC-Nitro の CT 状態の寿命は 160 ps まで長寿命化することが明らかになった。

Scheme 1. Photochromic reaction schemes of PTIC derivatives.



1) R. Usui, K. Yamamoto, H. Okajima, K. Mutoh, A. Sakamoto, J. Abe, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10132–10142.