三重項増感・消光により制御されたスチルベンの自己加速的光異 性化挙動

(立命館大生命科学¹・JST さきがけ²) ○藤崎 壮太¹・岡安 祥徳¹・永井 邑樹¹・小林 洋一¹²

Self-Accelerating Photoisomerization of Stilbene Controlled by Triplet Sensitization and Quenching (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²PRESTO JST) O Sota Fujisaki, ¹ Yoshinori Okayasu, ¹ Yuki Nagai, ¹ Yoichi Kobayashi ^{1,2}

In photofunctional materials utilizing triplet excitons, it has been important to prevent triplet quenching by oxygen. On the other hand, if the quenching is not simply prevented but arbitrarily controlled, it leads to unique photofunctions. In this study, using supramolecular gels, we controlled competition between triplet-sensitized photoisomerization of stilbene and triplet quenching by oxygen.¹⁾ As a result, we found self-acceleration-like photoisomerization.

We prepared a supramolecular gel by adding the gelator to a DMF solution of *E*-stilbene and pyrene. When the gel was irradiated with 365-nm light, absorption of *E*-stilbene was decreased because the isomerization occurred via triplet sensitization by pyrene (Fig. 1). Moreover, in contrast to the solution without the gelator, the self-accelerating isomerization against the photoirradiation time was observed. This behavior is explained as follows; The triplet quenching is gradually suppressed as the oxygen is consumed along with photoirradiation. *Keywords: Photochromism: Triplet Sensitization: Triplet Quenching: Supramolecular Gel:*

Keywords: Photochromism; Triplet Sensitization; Triplet Quenching; Supramolecular Gel; Feedback Control

三重項励起子を活用する光機能材料において、酸素による三重項消光をいかに防ぐかは重要な課題である。一方、三重項消光を単に防ぐのではなくその消光過程を任意に制御できれば、特異な応答性を示す光機能の開発に繋がる。本研究では、三重項増感光異性化と酸素による三重項消光の間の競合を超分子ゲル りを用いて制御した。その結果、興味深いことに自己加速的な光異性化挙動を見出した。

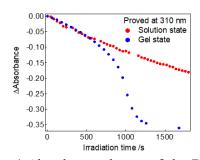


Fig. 1 Absorbance change of the DMF solution and gel of stilbene and pyrene under 365-nm light irradiation.

E-スチルベンおよびピレンの DMF 溶液にゲル化剤を加え、超分子ゲルを作製した。このゲルに波長 365 nm の光を照射すると、ピレンによる三重項増感を通じて異性化が進行し、E-スチルベンの吸収の減少が観測された (Fig. 1)。 更に、ゲル化剤なしの溶液と異なり、ゲル中では光照射時間に対して異性化が自己加速的に進行した。これは、はじめは溶存酸素による三重項消光のために異性化が阻害されるが、光照射につれて三重項酸素が消費されていき、三重項消光が抑制されるためであると考えられる。1) P. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi, N. Kimizuka, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1887.