

三重項増感によるアリールアゾピラゾール誘導体の光異性化特性

(九大院工¹・九大 CMS²) ○水野妙紅¹・原田直幸¹・森川全章^{1,2}・君塚信夫^{1,2}

Triplet-Sensitized Photoisomerization Properties of Arylazopyrazole Derivatives (¹Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ.) ○Miko Mizuno,¹ Naoyuki Harada,¹ Masa-aki Morikawa,^{1,2} Nobuo Kimizuka^{1,2}

Triplet-sensitized photoisomerization of arylazopyrazole derivatives (3pzH) was investigated with an aim to realizing on-demand heat release (*cis*-to-*trans* switching) in molecular solar thermal energy storage systems. When metastable *cis*-3pzH and Pd(II) meso-tetraphenyl tetrabenzoporphine (PdTPPTBP) were mixed in degassed DMSO solution and PdTPPTBP was excited at 630 nm light, quantitative *cis*-to-*trans* isomerization was observed. On the other hand, no photoisomerization proceeds in air or in the absence of PdTPPTBP upon photoirradiation at 630 nm, indicating that the photoisomerization proceeds via the triplet energy transfer from PdTPPTBP to *cis*-3pzH. The influence of substituents on triplet sensitization will be also discussed. **Keywords**: Triplet Sensitization, Photoisomerization, Arylazopyrazole Derivatives, Molecular Solar Thermal Fuel

アリールアゾピラゾール誘導体はアゾベンゼン発色団とは対照的に *cis* 体の熱安定性が高いことから、*trans* 体と *cis* 体間における双安定な光スイッチングが期待されているが、*cis* 体と *trans* 体の吸収スペクトルが重なるため、*cis*→*trans* 光異性化が定量的に進まない問題があった。一方、最近溶液中で三重項増感法によるアゾベンゼン誘導体の定量的な *cis*→*trans* 光異性化現象が報告された¹⁾。そこで本研究では、アリールアゾピラゾール誘導体の定量的、かつオンデマンドな *cis*→*trans* スwitchング特性の実現とその無溶媒（分子凝縮）系における光化学蓄熱システムの構築を目的として、アリールアゾピラゾール誘導体における三重項増感光異性化について検討した。

DMSO 中において *trans*-3pzH と Pd(II) meso-Tetraphenyl Tetrabenzoporphine (PdTPPTBP) を混合し、350 nm の光照射を行った。*trans* 体の π - π^* 遷移に由来する 328 nm の吸収が減少し、*cis* 体へ光異性化した (99%-*cis*, by ¹H-NMR)。次に、脱気下において 630 nm の光照射により PdTPPTBP を励起すると、328 nm の吸収が増加し *cis* 体から *trans* 体への定量的な光異性化が起こった (Fig. 1b)。大気下あるいは PdTPPTBP 非存在下では光異性化が全く進行しないことから、三重項増感による *cis*→*trans* 光異性化であることが示された。Stern-Volmer 解析より三重項エネルギー移動 (TET) 速度を求めるとともに、アリールアゾピラゾールの分子構造と三重項増感特性の相関についても検討したので講演時に述べる。1) N, A. Durandin *et al*, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 7504.

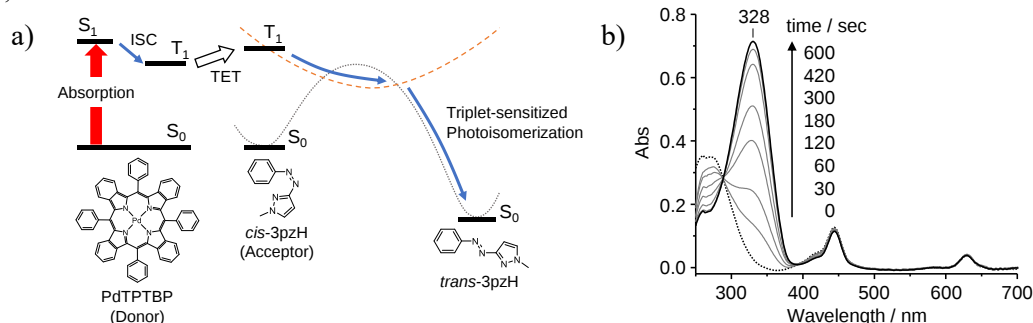


Fig.1 (a) Schematic illustration of triplet-sensitized photoisomerization of arylazopyrazole derivative. (b) UV-vis absorption spectral changes of 3pzH in the presence of PdTPPTBP upon photoirradiation at 630 nm. [3pzH] = 50 μ M, [PdTPPTBP] = 0.45 μ M, in Ar.