

機能性部位を付加した ラジカルの特異な光励起四重項状態

(阪市大院理^{*}, 院工^{*}) 手木芳男, 為国宏高, 春田晃太郎,
竹内準, 三浦洋三

[序] 本研究では、有機 ラジカル^{*}の光励起状態での動的性質の解明に焦点を当て、光励起高スピン状態からの光誘起電子移動やエネルギー移動とスピン整列の解明、励起状態スピンドイナミックスの解明を目指して研究を行った。光励起四重項高スピン状態が観測された分子(電子ドナー部位)と機能性部位を一分子内に集積した新規安定ラジカル系 **1**, **2** (図1) の光励起状態のスピン整列とスピンドイナミックスを時間分解 ESR 及びナノ秒パルスレーザーと同期させたパルス ESR により明らかにした。分子 **1** に付加した機能性部位は、BODIPY という略称で呼ばれているアントラセンに対する効率のよいエネルギーアクセプターとして知られている機能性部位である。

分子 **1** では、その光励起四重項高スピン状態が、イオン対状態を経由する特異な動的スピン分極を示す事が明らかになった[1]。一方、エネルギー移動を示さないと考えられるアントラキノン^{*}を付加した分子 **2** では、これまで我々が研究してきた一連の励起四重項 ラジカルと同様のスピン - 軌道相互作用の異方性による動的スピン分極を示した。

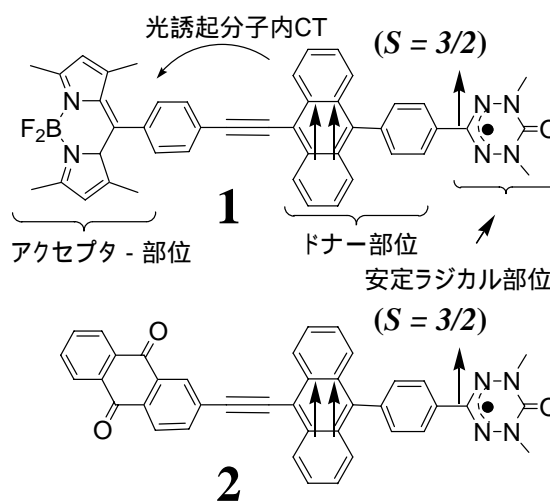


図1 機能性部位を付加した励起高スピンラジカル

[結果と考察] 図2には、実測の時間分解 ESR (TRESR) スペクトル(a)とそのスペクトルシミュレーション(b)をのせた。また、比較のため機能性部位を付加する前の親分子[2]の時間分解 ESR スペクトル(c)も合わせて示した。一見してわかるように、分子 **1** の TRESR スペクトルのスピン分極パターンは *aee/aee* (*a* はマイクロ波の吸収、*e* はマイクロ波の放出) であり、親分子の *aaa/eee* というスピン分極パターンとは明らかに異なり両者に著しい違いが見られる。親分子の動的スピン分極の形成は、共役を通してラジカル部位のスピン - 軌道相互作用を利用する事により引き起こされる増強された系間交差機構(SO-ISC)によるものである事がわかっている。一方、図2 (b)のスペクトル

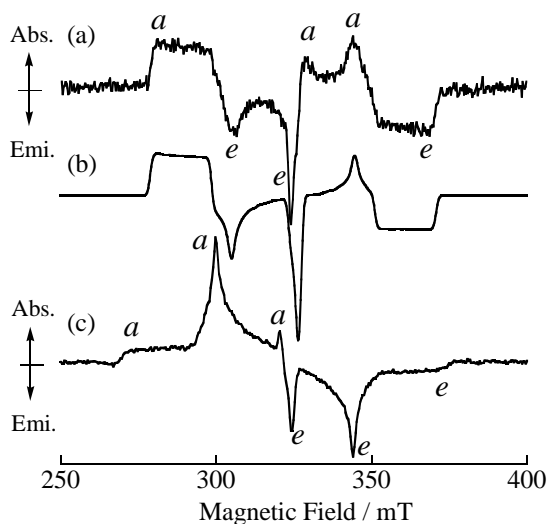


図2 時間分解 ESR スペクトル (a) 分子 **1** の実測スペクトル、(b) シミュレーション、(c) 親分子の実測スペクトル

ルシミュレーションは、電荷分離したイオン対状態からの分子内電荷再結合過程により生じる高次場極限の波動関数の $M_S = \pm 1/2$ 副準位への選択的系間交動的な分極移動と、従来の異方的スピン - 軌道相互作用機構による零磁場極限の波動関数への分極生成の結果生じるスペクトルの重ね合わせにより得ることができた。分子 1 の実測とシミュレーションはよく一致している。シミュレーションから得られたスピンハミルトニアンパラメーターは $S = 3/2$ 、 $g = 2.0035$ 、 $D = 0.0215 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.001 \text{ cm}^{-1}$ であった。パルスレーザーと同期させたパルス ESR により図 1 (a) のスペクトルの Transient nutation の挙動を測定し、そのスピン状態が $S = 3/2$ である事も直接決定したが、紙面の都合上詳細は省略する。

一方、図 3 には、分子 2 の TRESR スペクトルとそのシミュレーションを示した。このシミュレーションは、親分子同様 共役を通してラジカル部位のスピン - 軌道相互作用により引き起こされる増強された SO-ISC による零磁場極限の波動関数への分極生成を仮定して得られたものである。得られたスピンハミルトニアンパラメーターは $S = 3/2$ 、 $g = 2.0035$ 、 $D = 0.0215 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.0017 \text{ cm}^{-1}$ であり、分子 1 のものと非常によく一致した。この事は、分子 1 と 2 では、励起四重項状態の電子状態 (不對電子分布) が、非常に似たものであることを示しており、分極パターンの違いはそれぞれの励起四重項状態形成過程の違いを反映したものである。分子 1、2 とともに D 値は、機能性部位を付けていない親分子のものより 7 % 程度小さくなっていたが、これはアントラセン部位の不對電子が、三重結合を通じて機能性部位のフェニル基に非局在化した結果である。分子 2 の励起四重項状態の分子軌道計算の結果は、この励起状態の電子状態をよく説明した。

また、分子 1 では、アントラセン部位から BODIPY 部位への効率よいエネルギー移動が起こっている事が蛍光スペクトル測定により確認されたが、分子 2 ではそのようなエネルギー移動過程は起こっていない。分子 2 の実験結果は、分子 1 の特異な分極パターンがエネルギー移動とそれに伴う光誘起電子移動により形成されるイオン対状態を経由した結果であることを強く支持している。以上の事から今回合成した分子 1 は SO-ISC とイオンペア状態からの電荷再結合過程によって形成される動的スピン分極メカニズムを通過しているのが妥当であると言える。このメカニズムの詳細については講演で述べる。

今回見られたこの種のイオン対状態とスピン - 軌道相互作用機構の競合過程による特異な動的スピン分極のパターンは、これまで光合成系とそのモデル系の励起三重項状態に特徴的な分極パターンとして知られていたものである。今回、光合成反応中心の三重項状態と類似的な分極パターンを励起四重項高スピン ラジカルにおいて始めて観測したものである。

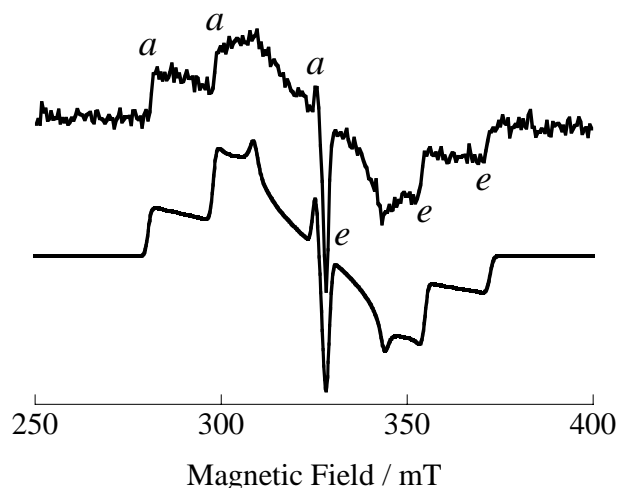


図 3 分子 2 の TRESR スペクトル (a) 実測、(b) 異方的 SO-ISC を仮定したシミュレーション

[1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).

[2] Y. Teki, M. Nakatuji, and Y. Miura, *Mol. Phys.*, **100**, 1385 (2002).