

アントラセン-TEMPO σ 結合系の光励起状態

(阪市大院理*, 兵庫県立院理**) 高田諒一*, 手木芳男*, 中辻慎一**

[序] 当研究室では、光励起状態において三重項状態をとるアントラセン分子と、様々な安定ラジカルを結合させた分子を合成し、時間分解E S R等を用いてその励起状態における磁氣的性質や、スピン整理について研究を行ってきた[1]。これまで我々は、安定ラジカル部位とアントラセン部位との間で強固なスピン整理を達成させるため、この二つを、 π 共役を介して相互作用させた系について研究してきたが、今回従来との比較のために一部 σ 結合を介した分子 1 を合成し、時間分解E S Rを測定したところ、今までと異なるスペクトルパターンが観測された。(図 1)

[結果と考察] 右図に、それぞれ今回研究した分子 1、分子 2、及びアントラセンの時間分解E S Rスペクトルを示す。一見して明らかなように、一部に σ 結合を含む系である分子 1 と、 π 共役系の分子 2 のスペクトルは大きく異なる。しかし、両者ともアントラセンのスペクトルパターンとは A/E パターンが逆転している点では共通しており、以前報告した様にラジカルによる増強系間交差による分極パターンである。そして分子 1 のスペクトルの分裂幅から見積もられるD値は 0.023 cm^{-1} と、アントラセンのD値 0.071 の約 $1/3$ となっており、励起状態である分子 2 のものに非常に近い。このことから、 σ 結合系でもアントラセン 3 重項と安定ラジカル間に交換相互作用が発現していることが伺える。

図 2 に分子 1 の、図 1 (a) に番号で示したピークの時間変化を示す。図 2 から明らかなように、立ち上がりが遅く減衰が緩やかな と、立ち上がりが早くただちに減衰する信号と 2 種類の時間的挙動の異なるスペクトルが確認できる。ここで のピークの g 値は 1.996 であり、基底状態での g 値 2.007 [2] とは異なる。このことから はアントラセンの励起 3 重項とラジカルが半平行にカップルした励起 2 重項の信号であると予想される。これまでの我々の π 共役系高スピン分子で

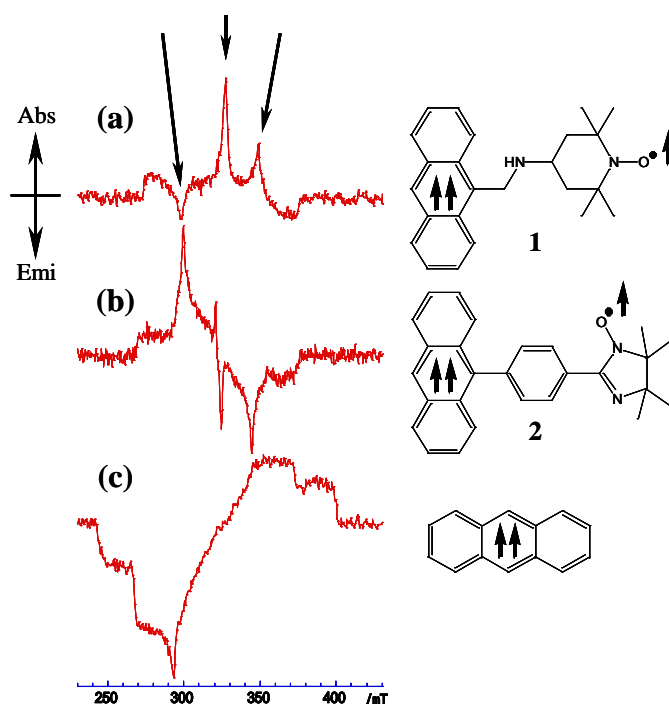


図 1 時間分解E S Rスペクトル (a) 分子 1
(b) 分子 2 (c) アントラセン分子

は分子内交換相互作用が強く、強固なスピン整列が達成されているため、 C_{60} -TEMPO系や金属ポルフィリン-ニトロキッド系の様な結合や、配位結合で形成される系[3]とは異なり、このような励起2重項状態が励起4重項状態と共存して強く明確に観測されることはなかった。共役系である分子3に対しては、過去の研究で、安定ラジカル部位のスピン-軌道相互作用に起因した零磁場極限の波動関数への分極生成を仮定することで、時間分解ESRスペクトルはよく再現できた[1]が、今のところ同じ方法では分子1の時間分解ESRスペクトルをよく説明できるシミュレーションパターンは得られていない。図3に示したように、現段階ではこの原因を以下のように考察している。図2より、 intention の減衰に伴い intention が立ち上がっていることが分かる。この分子1では、従来の共役系に比べ、分子内の交換相互作用値 J が小さいことが予想される。この結果としてアントラセンの励起3重項と安定ラジカルから形成される励起4重項(Q)状態と励起2重項(D)状態のエネルギー準位が近くなり(Q)(D)間の遷移が起こり、 intention に現れている(Q)が減衰すると同時に intention に見られる二重項由来のピークの方極を与える機構が考えられる。

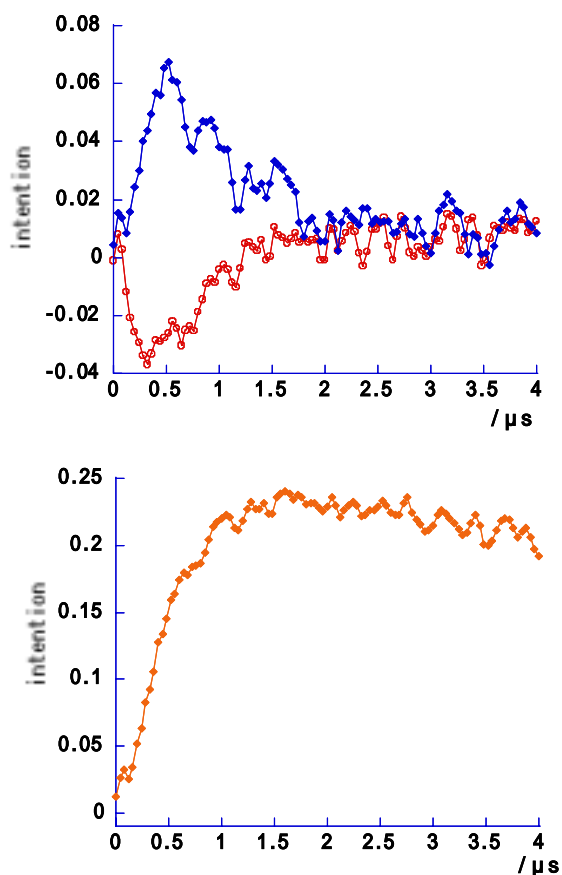


図2 それぞれ 349.12mT 297.74mT 327.82mT のピークでの時間挙動

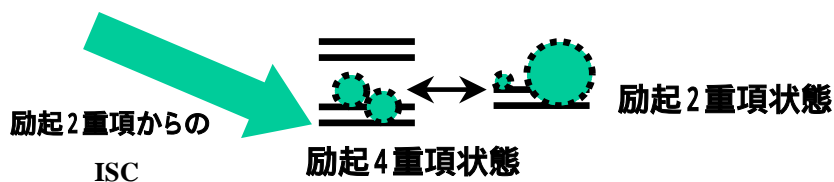


図3 現段階で考えられる分極機構

発表ではこの系と、従来の π 結合系との比較を中心とした現段階での結果を発表する。

[1] Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, and Y. Miura. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 294-305

[2] S. Nakatsuji, T. Ojima, H. Akutsu, and J. Yamada. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 916-921

[3] S. Yamauchi. *bull. chem Soc. Jpn.* 2004, 77, 1255