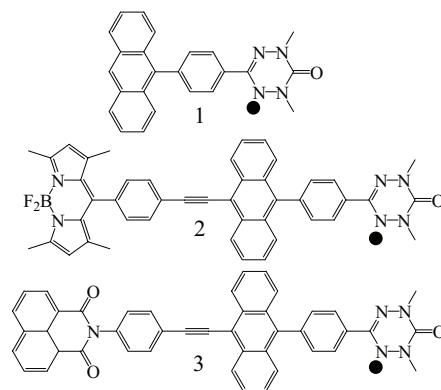


機能性部位として電子アクセプターを連結した π 共役安定ラジカルの光励起四重項状態 (3)

(阪市大院理) ○武本庸平・手木芳男

【序】我々が以前に行った研究で、 π トポロジーを制御した右図に示したフェニルアントラセン-安定ラジカル系 **1** が光励起四重項状態を示すことが解明されている。また、この **1** に BODIPY と呼ばれるエネルギーアクセプターを付けた **2** は光励起四重項状態を示し、電荷分離イオン対状態を経由する特異な電子分極を起こす事が解っている[1-2]。今回、この **2** の BODIPY 部分を、弱い電子アクセプターであるナフチルイミドに変えた **3** を合成し、その基底状態と光励起状態



におけるスピン整列と磁氣的性質を解明する目的で光学スペクトル、ESR、時間分解 ESR (TRESR) を測定した。得られた結果を **1**、及び **2** と比較して、**3** における電荷分離状態の形成と、それを經由した特異な動的電子スピン分極 (DEP) を検証する。

【実験】今回測定に用いた TRESR 装置は、ESR 分光器 (JEOL TE300) と Nd:YAG レーザー、高速オシロスコープを組み合わせて自作したものを用いた。TRESR 測定は 30K で行い、剛体溶媒としてブチロニトリルを用いガラス状態で測定した。

【結果と考察】図 1(a)に、355nm で光励起した際に得られた **3** の TRESR の結果を **1** 及び **2** の結果とあわせて示す。**3** の TRESR スペクトルに微細構造分裂が確認でき、その分裂幅は **1** の光励起四重項状態に近いものであった。しかしながら、その DEP のパターンは、**1** の TRESR と明らかに異なる(図 1 (c))。今回見られた **3** の DEP パターンは以前に報告した **2** の電荷分離イオン対状態を経由する光励起四重項状態のもの (図 1 (b)) に非常に近い結果が得られた。この結果より、**3** の光励起四重項状態の形成には電子アクセプターであるナフチルイミド部位への光誘起電子移動を介した電荷分離イオン対状態

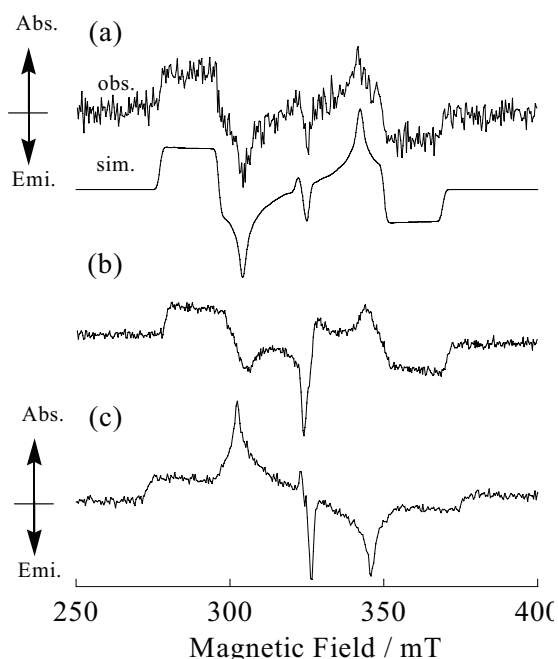


図 1 (a)355nm 励起で得られた **3** の TRESR スペクトル。(b)505nm 励起で得られた **2** の TRESR スペクトル (c)355nm 励起得られた **1** の TRESR スペクトル

の関与が考えられる。図 1 (a) の下図のシミュレーションスペクトルは、イオン対状態を経由した電子移動過程によって形成される四重項状態を仮定したものとイオン対状態を通らずに直接的な系間交差によって形成される四重項を仮定したものの足し合わせで得られたものであり、両者の比重は 7.8 : 2.2 であった。一方、図 2 には 435nm で励起した際に得られた TRESR スペクトルとそのシミュレーションを示した。図 2 の DEP パターンは、同じ分子 **3** のものであるにもかかわらず 355nm で励起したものと明らかに異なっていた。このスペクトルはイオン対状態を通らずに直接的な系間交差によって形成される四重

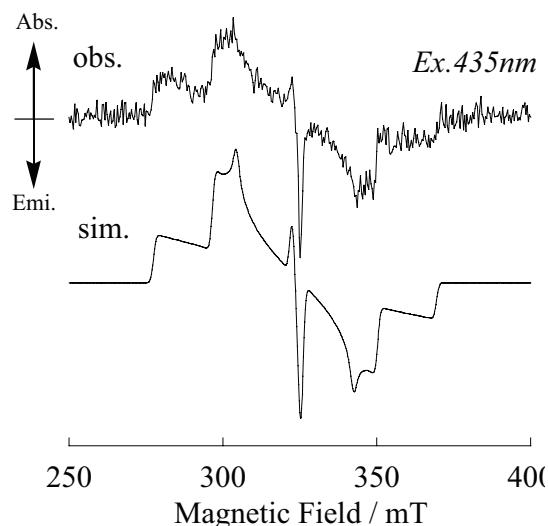


図 2 **3** の 435nm で励起させた TRESR

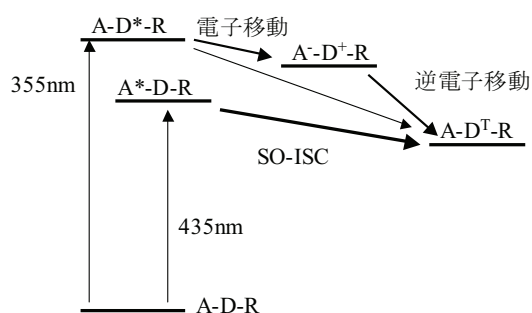


図3 **3**のレーザー励起後の過程の模式図

3 の微細構造分裂定数の値は、 $D = 0.0215 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.0012 \text{ cm}^{-1}$ とシミュレーションによって決定した。この D 値は **1** と比べて 7% ほど小さく、**2** と非常に近い値であった。これは不対電子がアクセプター部位に非局在化しているためであると考えられる。図 4 に DFT 計算によって得られた励起四重項のスピンドensity分布を示した。この結果は、不対電子の非局在化の程度はフェニル基までしか起こっていないことを示している。**2** の非局在化の程度も **3** とほぼ同様になっていると推測でき、**2** と **3** の両者が非常に近い D 値と E 値になることが、このことからよく説明できる。

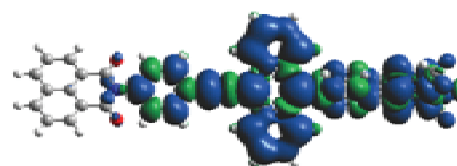


図 4 DFT 計算によって得られた **3** の励起四重項のスピンドensity分布

今後は、過渡吸収を測定し、イオン対状態を検出していくことを計画している。

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

[2] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381-391(2008)