

フェニル基を付加したフェルダジラジカル系の光励起 高スピン状態とスピン密度分布 (2)

(阪市大院・理) ○河原 悠一、武本 庸平、手木 芳男

【序】我々は、分子 **1** および **2** の光励起状態のスピン整列と電子状態を時間分解 ESR により研究し、これの分子のアクセプター部位を光励起する事により、電荷分離イオン対状態を経由する特異な動的スピン分極を示す光励起四重項状態が形成される事を時間分解 ESR (TRESR) により明らかにした[1]。また、これらの分子の時間分解 ESR スペクトルのスペクトルシミュレーションによる解析から求められた超微細構造定数の値は、親分子のものに比べ少し小さいことから、これら分子の光励起四重項状態における不対電子の非局在化はアクセプター部位のフェニル基部分までに制限されていることが推察された。この推察は分子軌道計算の結果からも支持された。本研究ではこの推察を実験的に確かめるため、元の親分子にフェニル基部位のみを付加させた分子 **3** を合成し、時間分解 ESR 測定を行うことで分子 **3** の光励起状態の電子状態を明らかにした。またこれを裏付けるため、分子 **3** の分子軌道計算も行った。

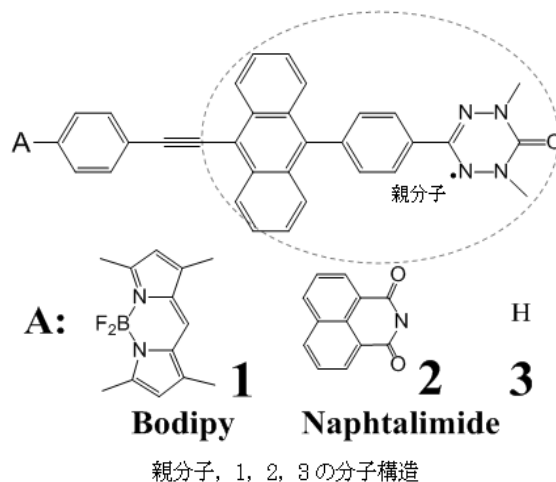


図1 以前に報告した励起 4 重項状態をとる機能性部位を付加した分子 **1** 及び **2** と、今回研究対象とした分子 **3** の分子構造

【実験】分子 **3** はブromoアントラセンを出発物質として用い、鈴木カップリングなどを含む 5 段階の反応で合成した。最終収率は 15% 程度であった。また、X 線構造解析により分子 **3** の結晶構造を明らかにした。可視紫外吸収スペクトル測定、基底状態の ESR 測定、時間分解 ESR 測定を行い、基底状態及び光励起状態の電子状態を明らかにした。さらに、基底状態と光励起 4 重項状態の分子軌道計算を行った。

【結果と考察】分子 **3** の結晶は三斜晶系をとっており、2 分子が向きを反転してダイマー構造をとっている事が解った。図 2 には、X 線構造解析の結果求めた分子構造を示す。図 3 に YAG レーザーの 3 倍高調波である 355nm で励起後、0.52 μ 秒後の時間分解 ESR スペクトルとそのシミュレーションを示す。 $S = 3/2$ のシミュレーション

で実測のスペクトルはよく再現され、励起四重項状態によるものであることが分かった。スペクトルシミュレーションより求めた微細構造定数の値を、以前に報告した分子 **1** 及び **2** の値とあわせて表 1 に示した。今回求めた微細構造定数の D 値は、分子 **1**、**2** の値に非常に近く、**3** の励起四重項状態の不對電子の非局在化の程度がそれらと同様である事が解る。この事から、

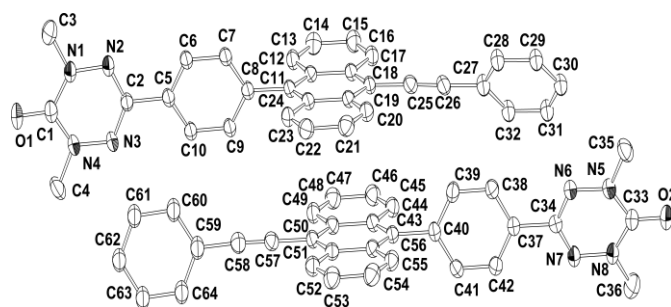


図 2 分子 **3** の OPTEP 図

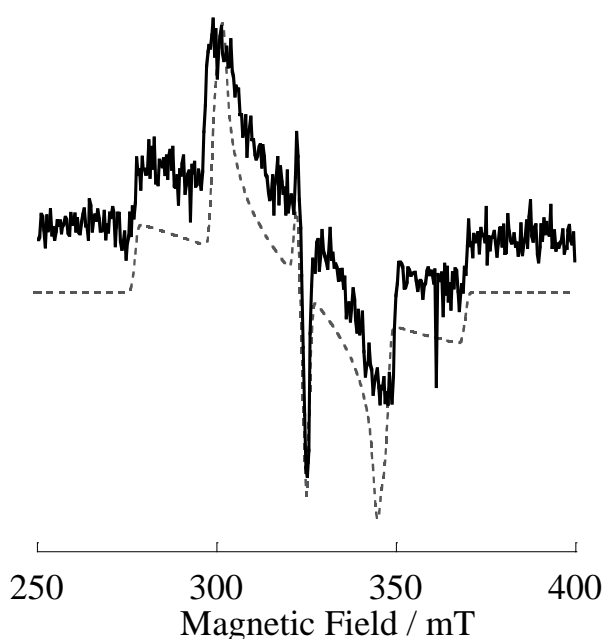


図 3 **3** の TRESR スペクトル (BuCN グラス試料、30K) 実線：実測；破線：シミュレーション

これら分子の光励起四重項状態における不對電子の非局在化はアクセプター部位のフェニル基部分までに制限されていることが実験的に証明された。図 4 に示した励起四重項状態の分子軌道計算の結果得られたスピン密度分布はこれを裏付けるものであった。さらに、シミュレーションから求めた分子 **3** の E 値が分子 **1**、**2** と比べやや小さいのは、分子 **1**、**2** に比べ不對電子分布の一軸対称性が増加している事によるものと考えられる。また **3** の TRESR スペクトルは分子 **1**、**2** のような特異な動的スピン分極を示すものではなく、機能性部位を付加していない親分子と同様の動的スピン分極のパターンを示し、ラジカル部位のスピン-軌道相互作用による増強系間交差機構によるものであることが分かる。

表 1 分子 **1,2**,及び **3** の微細構造定数

	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}
1	0.02150	0.0010
2	0.02150	0.0012
3	0.02200	0.0007

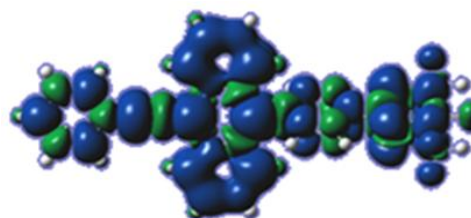


図 4 **3** の励起四重項状態のスピン密度分布

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