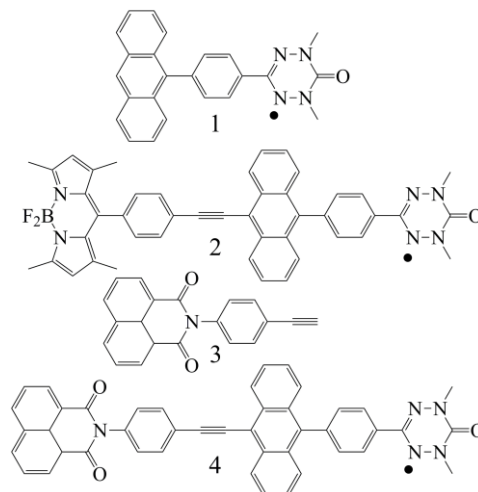


## 弱い電子アクセプターを連結した $\pi$ 共役安定ラジカルの光励起四重項状態 (3)

(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、 $\pi$  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 **3** に変えた **4** 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吸収スペクトル、蛍光スペクトル、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、**4** 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 に、**3** と **4** の蛍光スペクトルを示す。**4** のスペクトルは、アクセプターである **3** からの蛍光が消失し、アントラセン部位に由来する蛍光が見られる。これはアクセプターの励起状態から、電子移動あるいはエネルギー移動が起こっていると考えられ、この結果は後に述べる図 4 と矛盾しない。図 2(a) に、355nm で光励起した際に得られた **4** の TRESR の結果を **1** 及び **2** の結果とあわせて示す。**4** の TRESR

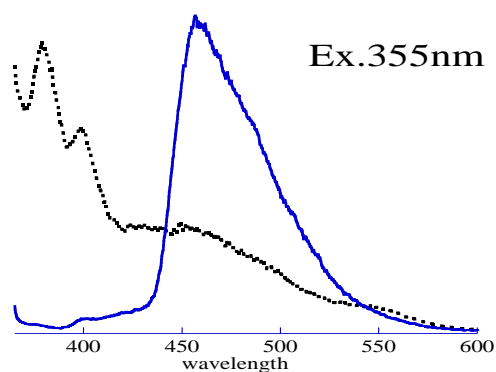


図 1 実線:**4** の蛍光スペクトル  
点線:**3** の蛍光スペクトル

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 2(c))。今回見られた **4** 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 2(b)) に非常に近い結果が得られた。この結果より、**4** 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

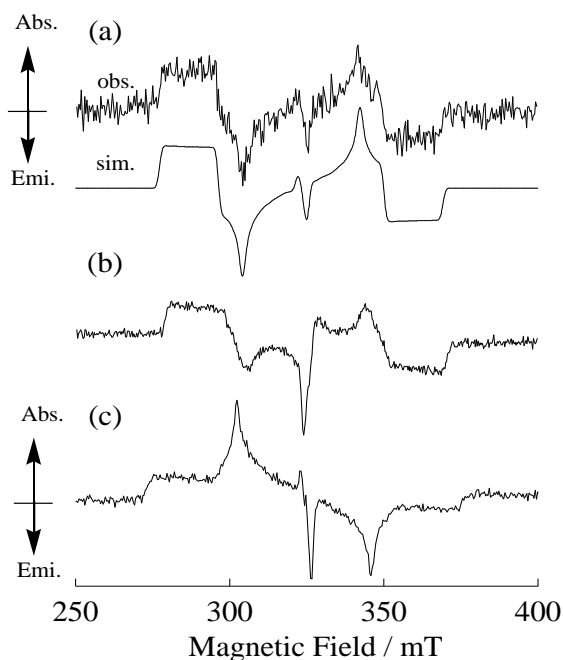


図2 (a)355nm 励起で得られた **4** の TRESR スペクトル。(b)505nm 励起で得られた **2** の TRESR スペクトル (c)355nm 励起得られた **1** の TRESR スペクトル

は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 bypass せ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スペクトルシミュレーションにより良く再現できた。これらの結果より、**4** では 355nm で励起した場合、イオン対状態を経由する経路により四重項が形成され、一方より低エネルギーの 435nm で励起した場合はイオン対状態を経由せず、直接的な系間交差によって四重項が形成する

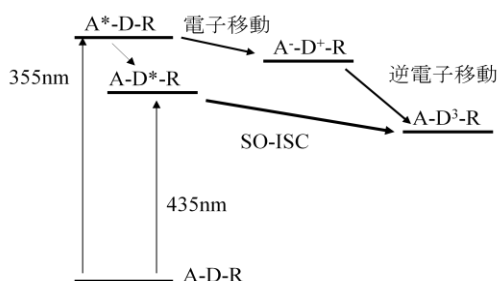


図4 4のレーザー励起後の過程の模式図

誘起電子移動を介した電荷分離イオン対状態の関与が考えられる。図2(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 bypass せ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3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3の DEP パターンは、同じ分子 **4** のものであるにもかかわらず 355nm で励起したものと

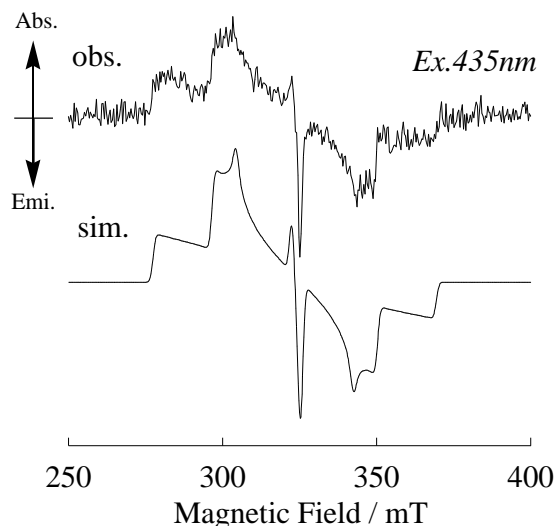


図3 4の 435nm で励起させた TRESR

ことを示している。このことから、レーザー励起後の過程は、図4の様になっていると考えられる。アクセプター部位の励起波長である 355nm で **3** を励起した場合、ドナー部位からアクセプター部位へ電子移動が起こりイオン対状態を形成し、その後最安定な励起四重項に移る。イオン対状態のエネルギーは、ドナーの励起状態より上、もしくは近傍であると考えられる。

[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)