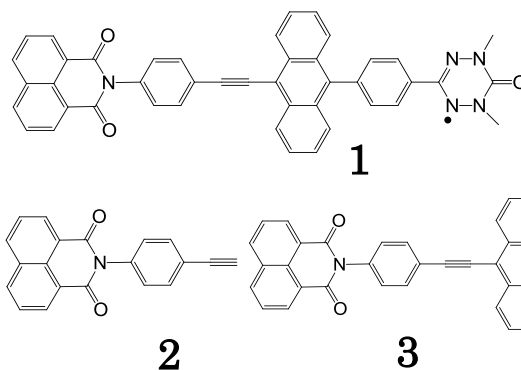


## 4P045

### ナフチルイミド-アントラセン連結系の光励起状態とそのスピンドイナミクス (阪市大院理) ○河田彰・手木芳男

【序】我々が以前に行った研究で、**1** に 355 nm のレーザー光を照射し電子アクセプターであるナフチルイミドを光励起させると電荷分離イオン対状態を経由した光励起四重項状態を取ることが解明されている[1]。今回、励起状態スピンドイナミクスに対するさらなる知見を得る目的で、**3** を合成し、その光励起状態について研究した。



【実験】TRESR 測定は 30 K で行い、剛体溶媒としてブチロニトリルを用いてガラス状態で測定した。紫外可視吸収スペクトル及び、蛍光スペクトルは溶媒を 1,2-ジクロロエタンとして室温で測定した。

【結果と考察】図 1 に、**2** の蛍光スペクトルと **3** の蛍光及び紫外可視吸収スペクトルを示す。**3** の励起波長は紫外可視吸収スペクトルより電子アクセプター部位を励起させるため 355 nm で行った。ここで、**3** の蛍光スペクトルでは **2** で強く現れている 370 nm から 400 nm 付近のピークが消失している。また 430 nm から 500 nm 付近にでていたピークは **3** のアントラセン部位の吸収スペクトルとのミラーイメージになっているため、アントラセン部位からの蛍光と考えられる。以上の点から、**3** では電子アクセプター部位からアントラセン部位へエネルギー移動が起こっているといえる。

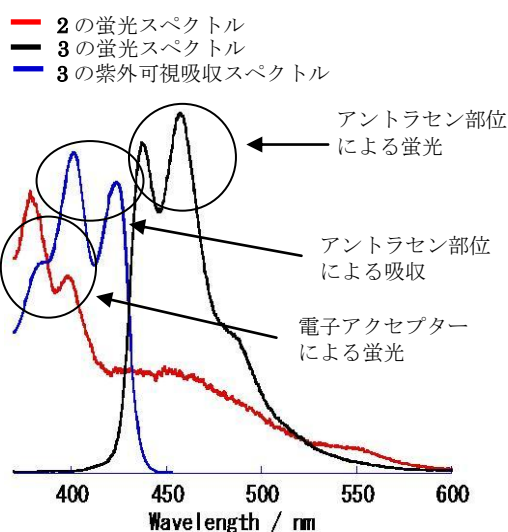


図 1 **2** の蛍光スペクトルと **3** の蛍光及び紫外可視吸収スペクトル

シミュレーションを示した。ここでは電子アクセプター部位を選択的に励起させた。シミュレーションは電荷分離イオン対状態を経由して三重項状態が形成される仮定と系間交差を経由して三重項状態が形成される仮定との重ね合わせである。今のところ実測のスペクトルとは完全には一致していない。しかし、このスペクトルで注目すべき点は真ん中付近に a/e パターンの信号が現れている点である。微細構造の大きな三重項状態では、通常こ

の磁場位置に信号は現れない。この信号は、アントラセン部位から電子アクセプター部位に光誘起電子移動して形成される微細構造の小さい電荷分離ラジカル対によるものと考えられる。電荷分離ラジカル対は距離が離れているため微細構造と交換相互作用は小さく、実際にこの信号のピーク幅は3 mTほどである。図3には2の実測の TRESR

SR スペクトルとシミュレーションを示した。この実測スペクトルは3の実測スペクトルとD値が異なっている。3の実測スペクトルはアントラセンのD値に近い。つまり TRESR

測定では電子アクセプター部位の三重項状態ではなく、アントラセン部位の三重項状態を観測していると考えられる。これらの結果から、3は電子アクセプター部位が光励起された後、アントラセン部位が励起三重項状態をとるまでの経路として図4のような三通りの経路が考えられる。一つ目は、アントラセン部位へエネルギー移動が起こり、その後、系間交差を経て励起三重項状態をとる。二つ目は、アントラセン部位から電子アクセプター部位へ光誘起電子移動が起こり、電荷分離イオン対状態を形成する。その後、逆電子移動を伴う系間交差を経て励起三重項状態をとる。三つ目は、電子アクセプター部位が光励起された後、電子アクセプター部位の励起三重項状態をとり、エネルギー移動を経て励起三重項状態をとる。3ではこの三通りの経路の可能性が考えられ、それらが競合している可能性がある。スペクトルシミュレーションにより、それらの詳細な解析を行う予定である。

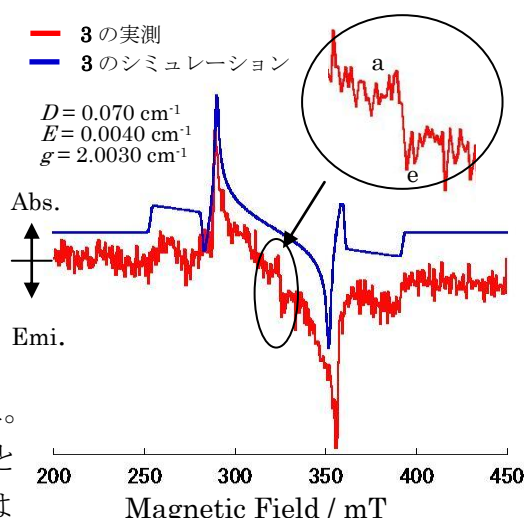


図 2:3 の TRESR スペクトルとシミュレーション

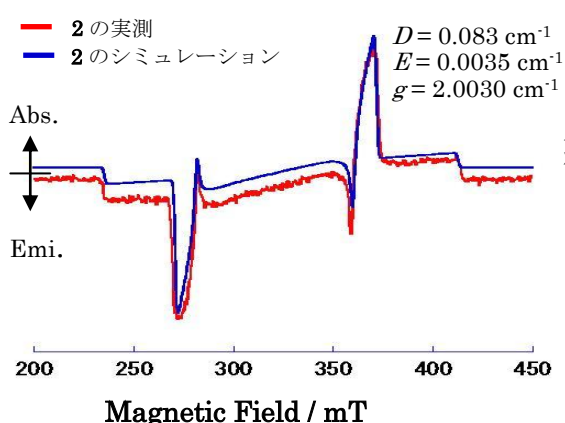


図 3:2 の TRESR スペクトルとシミュレーション

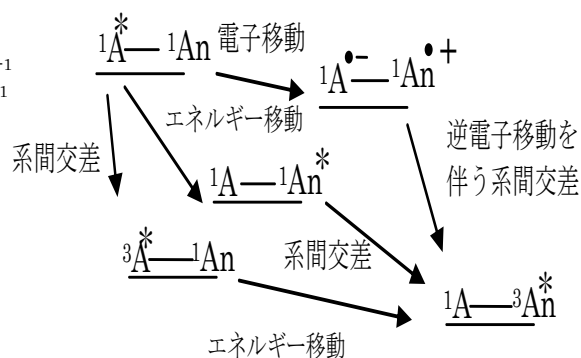


図 4:3 のレーザー励起後の過程

[1] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhsChem*, **12**, 104-108 (2011).