

4P038

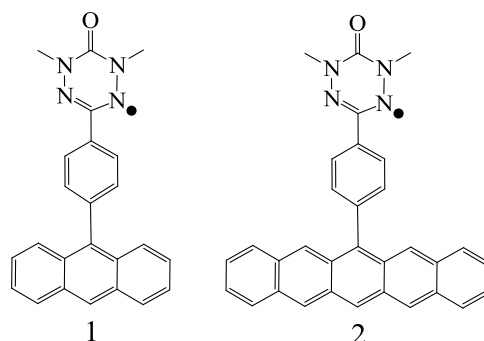
ペンタセン骨格を持つ有機 π ラジカルの合成とその物性

(阪市大院・理) 川中優輔, 清水章皓, 手木芳男

Synthesis and physical properties of organic π -radical with pentacene framework

(Osaka City University) Yusuke Kawanaka, Akihiro Shimizu, Yoshio Teki

【序】我々はこれまで、有機 π ラジカルを基盤とする光励起状態における分子内スピン整列について報告してきた。例として、アントラセンとラジカルとを π 共役させた系(1)は光励起すると、ラジカルとの相互作用による増強系間交差により、励起高スピン状態をとることが確認されている[1]。また他の系においても、励起高スピン状態を報告してきた[2]。さらに弱い電子アクセプターなどの機能性部位を付加した系での量子混合状態を経由すると考えられる特異なスピンダイナミクスについても報告してきた[3-5]。これらの励起高スピン状態のダイナミクスを利用したスピントロニクスへの展開はこれからの課題である。そのためには、系に何らかの電気伝導性を付与する必要があり、今回は光伝導性の利用を考えている。その有効な手段としては、CT結晶を作成する方法があり、これには有機 π ラジカルに電子ドナー性や電子アクセプター性の付与が不可欠である。



本研究では、有機 π ラジカルに電子ドナー性を付与する目的で、アントラセン部位をより拡張した π 共役系であるペンタセンに変更した系(2)を合成し、光励起状態と分子内スピン整列について明らかにするため時間分解 ESR や光学測定を行った。また Gaussian 03 を用いた分子軌道計算も行った。

【実験】6,13-ペンタセンジオンを出発に、四段階の反応で分子2を合成した。ラジカルの存在は室温での ESR 測定で確認した。現段階ではラジカルの単離が不完全である。そこでラジカルとその前駆体の混合物の時間分解 ESR 測定とともに参照物質の6-フォルミルフェニルペンタセンの測定も行った。測定は、532 nm の YAG レーザーを使用しブチロニトリルの剛体溶媒中 30 K の条件で行った。

【結果・考察】図1に、分子2の ESR スペクトルの結果を示す。得られたスペクトルでは、フェルダジルラジカルに起因する13本の超微細分裂が確認できた。これはラジカル部位の4個のN核とメチル基の6個の水素による超微細構造によるものである。現段階では単離は不十分であるが十分な濃度の目的分子2が合成できていることがわかる。現在ラジカルの単離を試みている。

π 共役が伸びたことで電子ドナー性が高くなったことを確かめるため、合成途中で単離した分子 2 と同じ分子骨格を持つアルデヒドの紫外可視吸収スペクトル測定を行った。この際に、参照物質として 6-フォルミルフェニルペンタセン(3)と 4-フォルミルフェニルアントラセン(4)を用いた。図 2 に示した結果では、アントラセンがペンタ

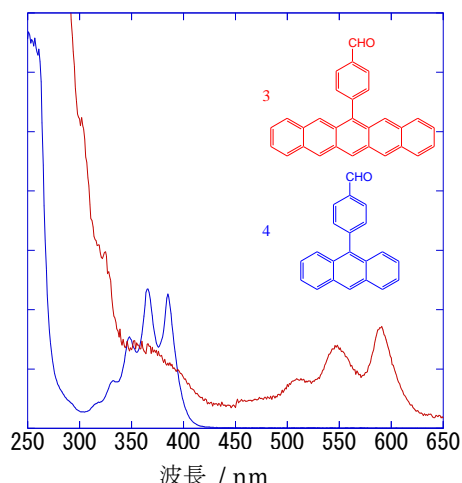


図 2 紫外可視吸収スペクトル

において確認できた三重項状態のスペクトル (b) に、四重項状態が重なったスペクトルであると考えられる。(b) との比較から矢印で示したピークが分子 2 に由来する信号であると帰属できる。また、 $1.6 \mu\text{s}$ 後には (c) で示したスペクトルが確認できた。このスペクトルは三重項状態からのスペクトルが相対的に弱まり、四重項状態からのスペクトルが強く見られるようになったものである。これまでの結果は、ラジカルとその前駆体の混合物のものであるため、今後ラジカルを単離した後、TRESR を測る

必要がある。また、シミュレーションにより得られたスペクトルの帰属も行う。

- [1] Y. Teki, M. Nakatsuji and Y. Miura, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1385.
 [2] (a) Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 984;
 (b) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 294.
 [3] (a) Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi and Y. Miura, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 2006, **45**, 4666.
 (b) Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 381.
 [4] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 104.
 [5] (a) Y. Teki and T. Matsumoto, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2011, **13**, 5728. (b) T. Matsumoto and Y. Teki, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2012, **14**, 10178.

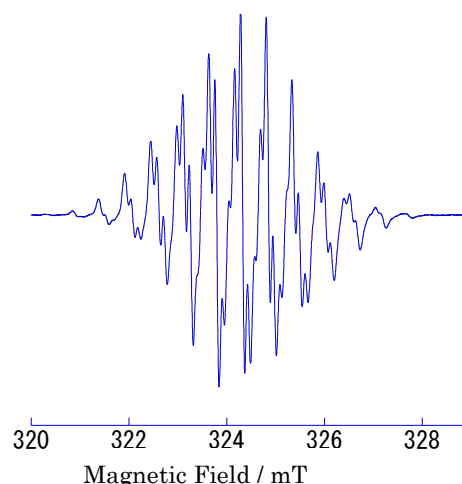


図 1 分子 2 の ESR スペクトル

ンがペンタセンに拡大することで吸収ピークが長波長側にシフトしたことがわかる。つまり、HOMO と LUMO の間のエネルギー差が縮まり、電子ドナー性も高くなったことが確認できた。

図 3 に TRESR スペクトルを示す。ラジカルとその前駆体の混合物では、光励起後 $0.6 \mu\text{s}$ 後では (a) のスペクトルが確認でき、これは参照物質

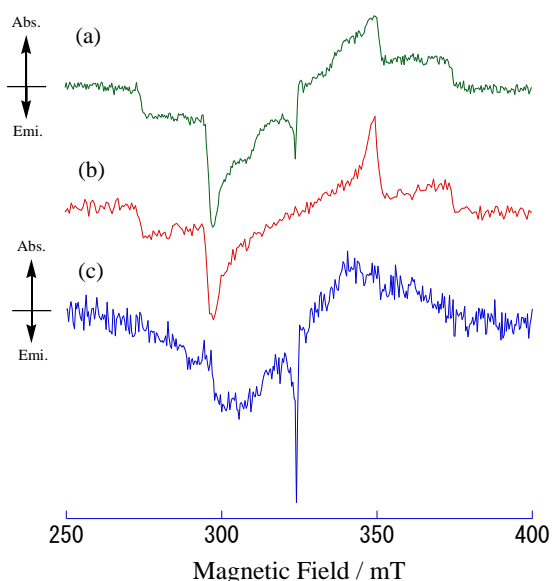


図 3 TRESR スペクトル