

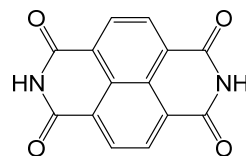
ナフタレンジイミド誘導体アニオンラジカルの溶液 ESR スペクトル

(阪市大院理) ○佐藤和信、荒木透、鈴木修一、豊田和男、
塩見大輔、岡田恵次、工位武治

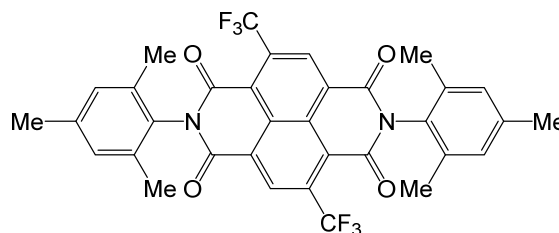
A solution ESR study of an anion radical from a naphthalene diimide derivative

(Graduate School of Science, Osaka City Univ.) ○Kazunobu Sato, Tohru Araki, Shuichi
Suzuki, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Keiji Okada, and Takeji Takui

【序】ナフタレンジイミドは、電子受容性が高く、電子ドナー分子との組み合わせることができるため、電荷移動錯体や有機伝導体の構成要素としてよく用いられる。また、電子ドナー分子との間で電荷分離状態を作ることが知られており、n型半導体や太陽光発電素子の基本要素として応用が期待されている。鈴木、岡田らは、トリフェニルアミン、ナフタレンジイミド/ジイミド、白金錯体の3種で構成される分子系を用いて光電荷分離状態の生成し、太陽電池への応用が可能であることを示した[1]。また、Wasieliskiらは、トリフルオロメチル(CF₃)基の導入がNDIの電子受容性を高め、有機エレクトロニクス、太陽光発電の新しいドナー-アクセプター系となりうることを報告している[2]。分子研の江らは、フタロシアニンをナフタレンジイミドで架橋することにより、Covalent Organic Framework(COF)と呼ばれる共有結合を介した有機構造体(多孔体)を開発し、長寿命電荷分離状態の生成に成功した[3]。本研究では、CF₃基とトリメチルフェニル基を導入したナフタレンジイミド誘導体 **1** を還元して得られる安定なアニオンラジカル **1⁻** に着目し、電子状態・分子構造の解明を目的として、溶液 ESR スペクトルの測定を行った。



ナフタレンジイミド (NDI)

ナフタレンジイミド誘導体 **1**

【実験】アルゴン雰囲気下、溶媒にブチロニトリルを用いて中性分子 **1** をデカメチルコバルトセンで還元することにより **1⁻** を発生させ、ESR 試料管に封入した。ESR 測定は、ブルカーバイオスピ社製 Elexsys E500 分光器(Xバンド)で、高感度 cw ESR 共振器 (ER4122) を用いて行った。液体窒素温度コントローラを用いて 200~360 K の温度領域で温度可変 ESR スペクトルを観測した。

【結果と考察】図 1 に 200 K で観測した **1⁻** の ESR スペクトルを示す。ナフタレンジイミド骨格部分に属する 4 個の等価なフッ素核による大きな超微細結合分裂が、さらに細かく分裂したスペクトルパターンを示した。ESR スペクトルのシミュレーションを行うことにより、分子内に属するフッ素核(6 個)、窒素核(2 個)、及び水素核(2 個)の超微細結合定数を決定し、密度汎関数法を用いた分子軌道計算の結果と比較した。

実験値と最適化構造を用いた計算値はよく一致することから、トリメチルフェニル基とナフタレンジイミド平面は大きくねじれ、 $1^{\cdot-}$ のスピ電子密度はナフタレンジイミド骨格部分のみに非局在化していることがわかった。また、 CF_3 基のフッ素核が等価に観測されないことから、室温以下の低温では2つの CF_3 基が自由に回転していないことを示している。温度を上げていくと、 $1^{\cdot-}$ の ESR スペクトルに線幅交替が生じ、連続的なスペクトルの変化が観測される。360 K の高温領域では等価な6個のフッ素核に由来するスペクトルパターンを示した。これは、高温領域において2つの CF_3 基の高速回転により、フッ素核の超微細結合定数が平均化された結果として生じたものである。 $1^{\cdot-}$ の CF_3 基(2個)の回転をフッ素核スピン間の交換の重ね合わせとして考慮することにより、ESR スペクトルの温度依存性に見られる線幅交替の動的スペクトル変化を考察した。サイト交換速度 k が、大きなフッ素核の超微細結合定数 F_a と同程度の場合に、結合交替に部分的な広幅化が生じ、実際に観測されるスペクトル変化をよく説明する。線幅交替スペクトルのシミュレーションより、各温度での交換速度 k を決定した。発表では、ESR スペクトルの温度依存性より得られるスピン交換速度と CF_3 基の回転障壁に関する考察を含め、 $1^{\cdot-}$ の電子状態について報告する。

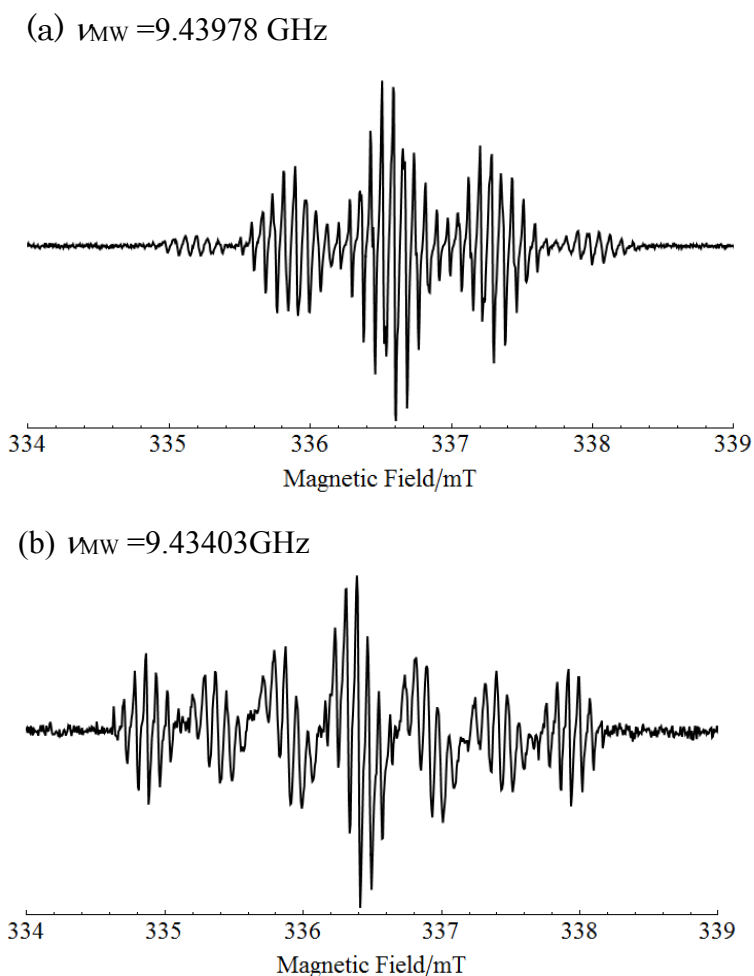


図1 200 K(a)及び360 K(b)で観測された $1^{\cdot-}$ の ESR スペクトル

(文献)

- [1] S. Suzuki, K. Okada et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, pp.8088-8094 (2013).
- [2] V. V. Roznyatovskiy, M. R. Wasieleski et al., *Org. Lett.*, **16**, pp.696-699 (2014).
- [3] S. Jin, X. Ding, D. Jiang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, pp.2017-2021 (2013).