

3P046

架橋部位を伸ばしたアントラセン-安定ラジカル連結系の 励起状態と基底スピン偏極

(阪市大院・理) 木村 敦斉, 清水 章皓, 伊藤 亮孝, ○手木 芳男

Photo-excited State and Dynamic Electron Spin Polarization on Ground State in Anthracene-Radical Extended π -Conjugated Spin System

(Osaka City University) Nobutoshi Kimura, Akihiro Shimizu, Akitaka Ito, ○Yoshio Teki

【序】スピン偏極した基底状態の生成は、感度の著しい向上に繋がり、MRI を始め様々な応用に取り重要であるとともに、近年更なる発展を遂げているスピントロニクスにとっても、スピン偏極電流の生成に繋がる可能性があり、重要な課題である。光励起状態を経由する事により、基底状態が熱分布からずれる現象はこれまでも知られているが、本研究では、我々がこれまで明らかにしてきた π ラジカルの光励起状態を通じたスピン偏極生成の可能性について実験的に明らかにする事を目的として、研究を行った。 π ラジカルの励起状態を経由して基底状態にスピン偏極を生じさせるには、励起状態での量子混合系を実現し、その状態から基底状態への副準位異方的な系間交差が起こる事により可能であると考えられる。本研究では、この可能性を探索する目的で、励起三重項状態をとるアントラセン部位とラジカル部位の架橋ユニットを伸ばした系を合成し、その基底状態と励起状態を明らかにした。時間分解 ESR 測定により、励起四重項状態に加えて、基底二重項状態が動的にスピン偏極したとみられるマイクロ波の放出型の信号が得られた。詳細は今後の課題であるが、今回、基底状態のスピン偏極の生成と関連する知見を得たので報告する。

【実験】励起状態での量子スピン混合を目指し、励起三重項部位とラジカル部位との距離を伸ばした **1** を合成した。図 1 に示すようにアントラセンボロン酸を出発物質として鈴木カップリング、菌頭-萩原カップリング、次いでラジカル置換基の導入を行

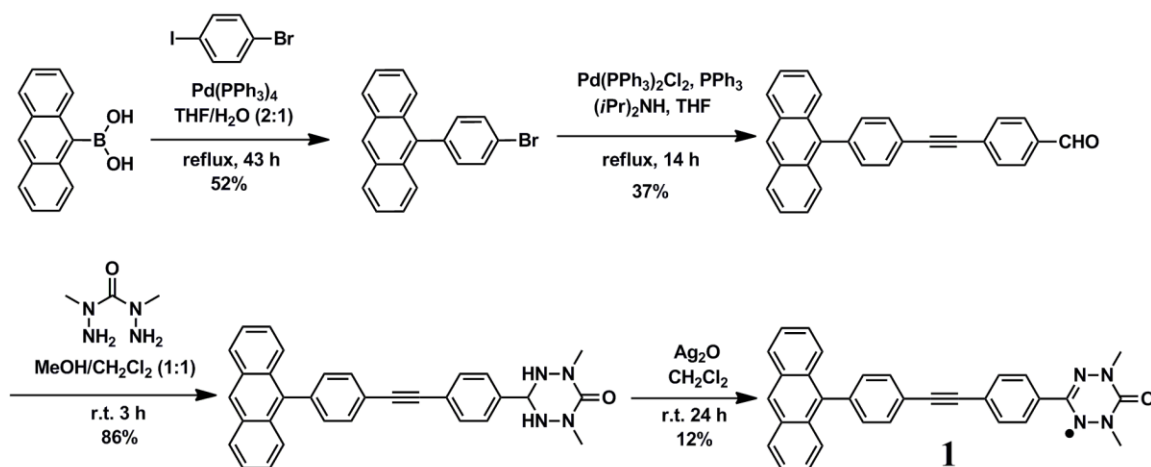


図 1 分子 **1** とその合成経路

うことにより 4 段階の反応で **1** の合成に成功した。**1** の電子状態を明らかにする目的で、室温 ESR、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトル等の測定を行った。また、光励起状態とそこからのスピン偏極基底状態を調べる目的で、2-MTHF に **1** を希釈し凍結ガラス状態の時間分解 ESR スペクトルを測定した。また、Gaussian09 を用いて UB3LYP 法（基底関数 6-31G(d,p)）で電子状態計算も行った。

【結果と考察】

図 2(a)には、**1** の 1,2-ジクロロエタン溶液の ESR の結果を示す。ジメチルオキソフェルダジラジカルに特徴的な超微細分裂が確認できた。図 2(b)には、凍結ガラス溶媒中に希釈して 30K で測定した **1** の時間分解 ESR を示す。励起後 0.8 μs の **1** の実測スペクトルは *a, a, e, e, e* 型のスペクトルを示した。ここで、*a* はマイクロ波の吸収、*e* はマイクロ波の放出を意味する。これは以前報告した、純粋な励起四重項状態を形成する結合長の短いアントラセン-フェルダジラジカル（化合物 **1** のエチニルフェニル基を除いた構造）のスペクトルと似ているが、詳細なスペクトル形状は異なっていた。純粋な励起四重項状態を仮定したシミュレーションと比較すると、XY と Z の位置関係や $g \sim 2$ に対応する共鳴磁場 330 mT 付近に強度の強い放出が再現出来なかった。この $g \sim 2$ 付近に放出型の強い信号が重なったスペクトルは、その g 値、および線幅、並びにその減衰挙動が図 2(b)の他の信号と異なることから、励起状態を経由して基底状態に動的に電子スピン分極が生成した事による信号であると考えられる。詳細は当日報告する予定である。

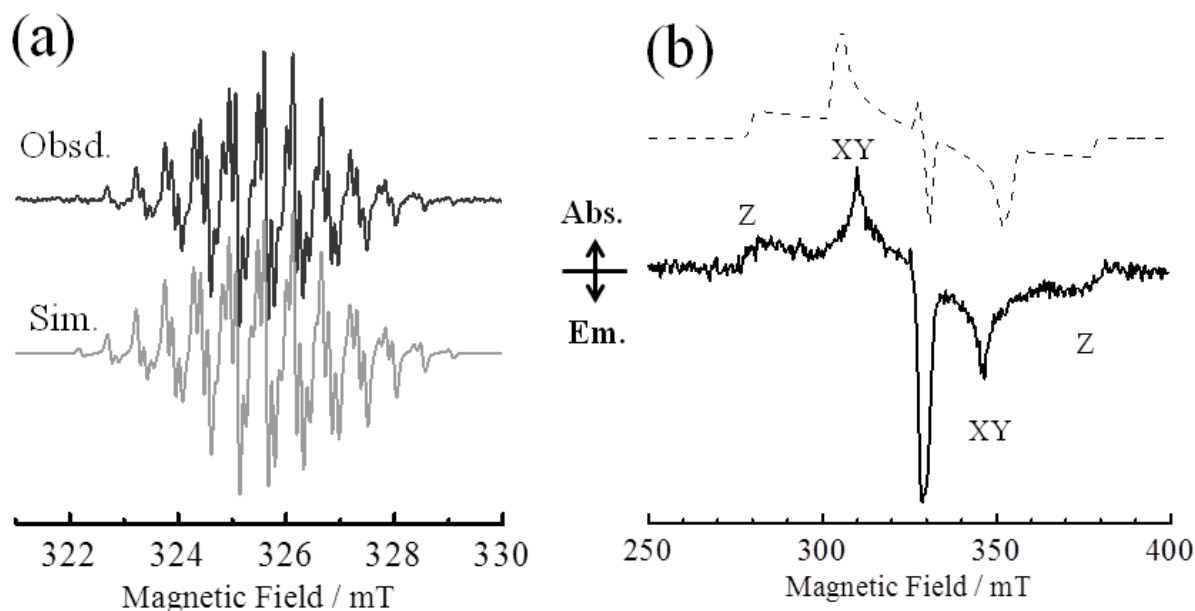


図 2 **1** の室温溶液の ESR と時間分解 ESR スペクトル

(a) 室温溶液の ESR の実測スペクトル（上側）とシミュレーション（下側）

(b) 励起後 0.8 μs における時間分解 ESR スペクトル 実線：30 K で測定した **1** の実測スペクトル、破線：以前報告したアントラセン-フェルダジラジカルのスピンハミルトニアンパラメータ ($g = 2.0035$, $D = 0.0230 \text{ cm}^{-1}$, 但し $E = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ とした) を用い、純粋な励起四重項状態を仮定したシミュレーション