

1Ap07

光励起状態を介した複合機能の発現を目指した π 共役ラジカル

光励起高スピン有機分子とそれをドナーとする電荷移動錯体の物性

(阪市大院理) ○中島 悟、東一 哲也、手木 芳男

【序】我々は新規な機能を有する物質を開発するにあたり、有機スピン系の光励起状態を利用した磁性制御の可能性を探っている[1-3]。これまでに、フェニルアントラセン-安定ラジカル系で光誘起分子内スピン整列の達成を報告してきた。光励起高スピン状態を取る有機分子を利用した、新しい機能を持つ物質の設計として、電荷移動を利用した錯体形成を考えた。電荷移動錯体を形成すれば、光励起高スピン状態を取る分子の電子状態の変化により、励起状態での磁性の変化に興味をもたれ、また基底状態の電子状態に関しても変化が見られることが期待される。今回は電荷移動錯体の電子供与分子（ドナー）として新規分子を、また電子受容分子（アクセプター）としては一般によく用いられている TCNQ・DDQ などの分子を用いた。

【実験】当研究室で過去に設計・合成された分子は励起高スピン状態を達成する目的で合成されたものであり、それをそのまま電荷移動錯体のドナーとして用いることは電気化学的に少し難があったため、まず目的の分子の電子供与性を上昇させ、さらに錯形成の際にラジカルが分解しないよう分子の HOMO 軌道のエネルギーを上昇させ、不対電子の SOMO 軌道とのエネルギー差を大きくするねらいで、分子内の適切な位置に電子供与基を導入した新しい分子を設計・合成した。分子の設計時に、Gaussian98 を用いた密度汎関数法による分子軌道計算を行い、分子の性質の予測を行った。設計した分子の1つを図1に、それに伴って計算された HOMO 付近の軌道エネルギーを図2にそれぞれ示す。合成した分子について磁氣的性質を調べるため ESR 測定、時間分解 ESR 測定および SQUID 磁化率測定を行った。また電氣的性質を調べるために CV 測定を行った。続いて、合成した分子を用いて電荷移動錯体を合成した。錯体の合成には電解結晶成長法、拡散法を当初用いる予定であったが、うまく結晶が成長しな

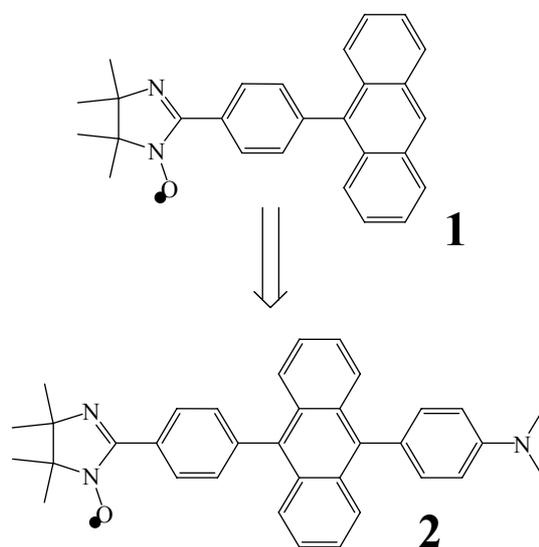


図1 励起高スピン状態を達成する分子への電子供与基導入の1例

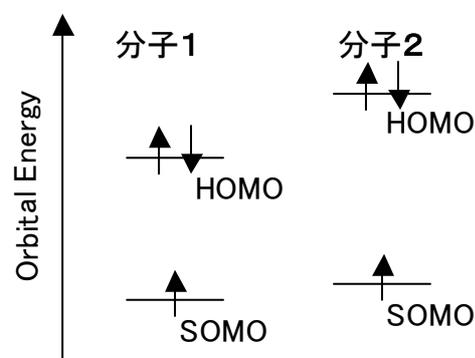


図2 Gaussian98 分子軌道計算 (B3LYP/6-31G) による軌道エネルギーの変化の比較

かったため、錯体形成する2つの分子を溶媒に溶かして単に混ぜ合わせる方法で作成した。合成した錯体に関して、磁氣的性質を調べるため、UV-VIS 吸収スペクトル測定、ESR 測定、SQUID 磁化率測定を行った。

【結果】電子供与基を導入した分子は、当研究室で行われてきた合成法を応用することで容易に合成できた。合成された分子のESR測定および時間分解ESR測定の結果は、電子供与基を導入していない分子と大きな変化は見られず、分子特有の磁氣的性質は置換基導入で失われず、保存されていることが確かめられた。分子2についての時間分解ESRの結果を図3に示す。図3中で示しているシミュレーションに用いたパラメーターは置換基導入前とほぼ同じものである。さらに、CV測定(溶媒:アセトニトリル、参照電極:Ag/AgCl、作用電極・対極:Pt)の結果から、第1酸化電位が大きく減少(分子1:1.28V→分子2:0.91V)し、分子の電子供与性が向上していることが確認された。またラジカルの不對電子から来るとされる第2酸化電位はほとんど変化していない(分子1:1.38V→分子2:1.25V)ことがわかり、当初の狙いどおりの分子が得られた。作成したドナー分子を用いて形成した電荷移動錯体の可視紫外吸収スペクトルの一例を図4に示す。長波長側に幅広なピークを持ち、400nm付近にはアントラセン部位に起因すると見られる細かいピークが観測された。電荷移動錯体の磁氣的性質に関して現在詳細に検討中である。

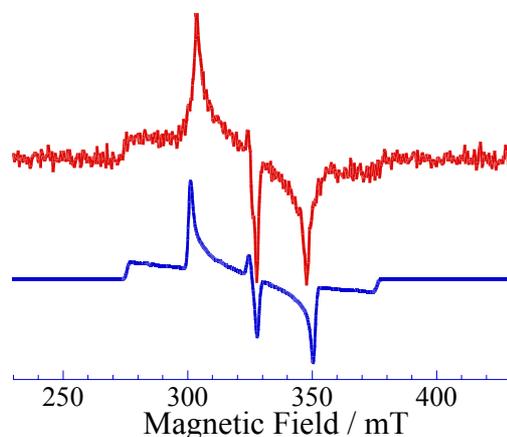


図3 分子2の時間分解 ESR スペクトル (赤) とシミュレーション (青)

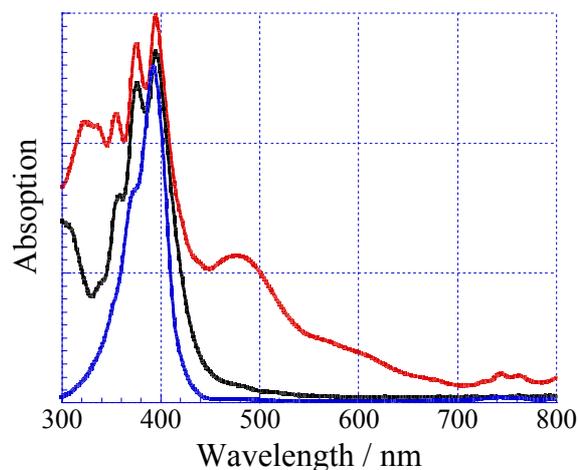


図4 可視紫外吸収スペクトル
緑: 分子2 青: TCNQ
赤: 分子2 · TCNQ錯体

- [1] Y. Teki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000)
- [2] Y. Teki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001)
- [3] Y. Teki, et al., *Mol. Phys.*, **100**, 1385 (2002)