

時間分解 ESR によるカルバゾール二量体の面間相互作用

(東北大多元研、立命館大*、大阪教育大**) サイフル イスラム、大庭 裕範、
山内 清語、山本 雅英*、任田 康夫**、谷 敬太**

【序】励起三重項におけるエキシマー状態の生成は、無りん光性との関連で、多くの研究者がその謎解きに挑戦してきたが、未だにはっきりした結論が得られていない。我々はこれまで、時間分解ESR法によって求めた三重項(T_1)のゼロ磁場分裂の大きさから、ポルフィリン二量体やフタロシアニン二量体について面間相互作用を解析してきた。その結果、面間距離や架橋金属により面間相互作用の大きさが比較的容易に変化することを見だし、これを定量的に解析してきた[1]。同時に、面間相互作用の大きさと三重項の寿命にも強い相関を見出し、 T_1 と S_0 の電子構造の大きな違いが無輻射遷移を速くし、これがエキシマー状態の無りん光性へとつながっていると考えてきた。

一方、谷らのグループは、けい光やりん光のシフトからエキシマー状態かそれに近い状態が生成したと期待される数種類のカルバゾール二量体の合成に成功していた[2]。この二量体の T_1 の特徴は、りん光寿命が数秒で、単量体の寿命とほとんど変わらないことである。この系でもし面間相互作用が大きく、かつ寿命が長いとすれば、我々の無りん光性に対する解釈は間違っていたことになる。そこで、溶媒への溶解性を上げるためのいくつかの置換基を導入した誘導体、異性体を含めて、種々のカルバゾール二量体について、時間分ESRと定常光照射のcwESRにより、 T_1 状態のゼロ磁場分裂の測定と解析を行った。同時に、ゼロ磁場分裂の理論計算を行い、解析の定量化を図った。測定した分子は、大きく分けて、単量体と二種類の二量体 [partially overlapped (PO) and fully overlapped (FO) dimers] (図1)である。

【実験】カルバゾール単量体および二量体を、溶媒のMTHFまたはトルエンに1 mM程度溶かし、真空脱気したものを試料として用いた。時間分解ESRスペクトルは、308 nmのエキシマーレーザーで励起し、30-40 Kで観測した。cw ESR スペクトルは、100 W水銀灯の定常照射下、同じ温度で観測した。

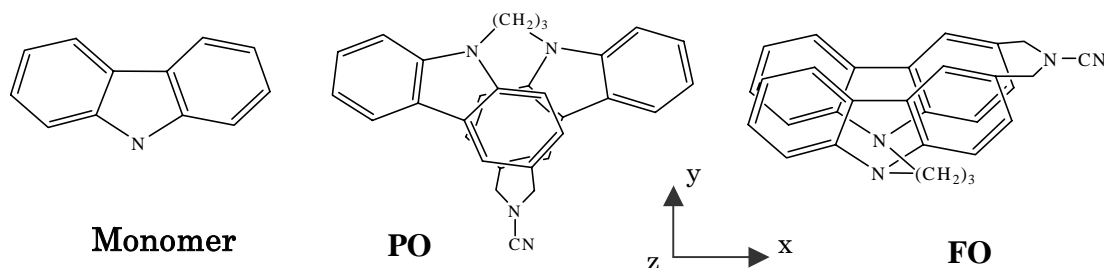


図1 カルバゾール単量体および二量体

【結果と考察】 cw ESR スペクトルと時間分解 ESR スペクトルを、40 K で観測した。それらを、図 2 と 3 に示した。両スペクトルから、明らかに単量体から PO、FO へとゼロ磁場分裂が減少していることが分かる。PO、FO とも、2 種類の分子種が観測されたが、いずれも図 1 の分子は、ゼロ磁場分裂の小さい分子であると同定した。これらのスペクトルに対して、表 1 にまとめたパラメータを用いてシミュレーションを行った。

表 1 から、ゼロ磁場分裂のうち、面外異方性を表す D 値が著しく減少し、面内異方性を表す E 値はわずかに減少していることがわかる。

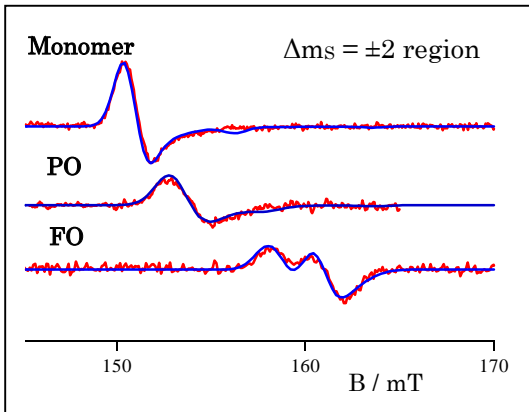


図 2 cw ESR スペクトル (40 K)

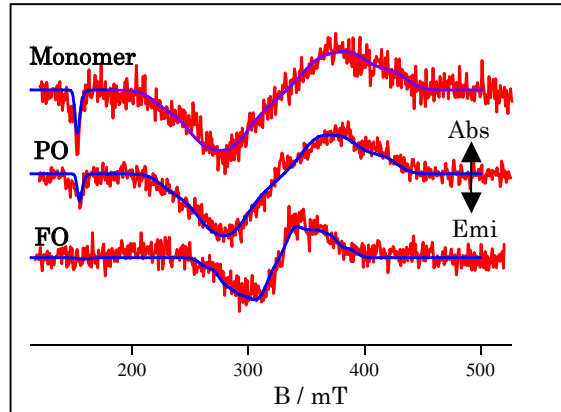


図 3 時間分解 ESR スペクトル (40 K)

二量体(DM)の励起状態は、VB 法では 2 つの励起状態、Exciton (EX) 状態と Charge resonance (CR) 状態の線形結合で表される。

$$\Phi_{DM} = a\Phi_{EX} + b\Phi_{CR} \quad (1)$$

$$b^2 = (D_{EX} - D_{DM}) / (D_{EX} - D_{CR}) \quad (2)$$

本系のような平行二量体では、 $D_{EX} = D_M$ (Mは単量体)とおける。CR 状態の D 値 (D_{CR})は X 線解析による構造と half point charge 近似を用いて求めた。その結果、種々の二量体の D 値は、(2)式で予想されるように直線状に並び(図 4)、得られた b^2 値と解析の妥当性が裏付けられた。FO 状態では、90%以上の励起が 2 つのユニットに非局在化していることが分かった。

表 1 ゼロ磁場分裂(D,E)と頂間交差速度(P)

| | 単量体 | PO | FO |
|-------------|-----------|---------|---------|
| D / GHz | 3.00 | 2.75 | 1.48 |
| E / GHz | 0.36 | 0.29 | 0.23 |
| Px-Pz:Py-Pz | 0.53:0.47 | 0.5:0.5 | 0.5:0.5 |

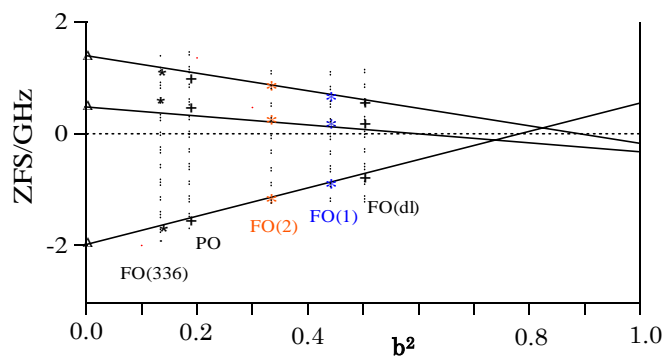


図 4 面間相互作用の解析：励起の非局在性

【文献】 1) K. Ishii, Y. Ohba, M. Iwaizumi, S. Yamauchi, J. Phys. Chem., 100, 3839 (1996)

2) K. Tani, Y. Tohda, H. Takemura, H. Ohkita, S. Ito, M. Yamamoto, Chem. Commun., 1914 (2001).