

4 - ピリジニル フェニルアントラセン安定ラジカル 基底および光励起状態でのスピンの整列と磁氣的性質

(阪市院理) 三原 尚明, 手木 芳男

【序論】以前から本研究室では、光によって磁性を制御することができる機能性有機物質を開発する為に、光励起高スピン状態を有する有機分子とその励起状態でのスピン整列についての研究を行ってきた。そのような分子として、フェニルアントラセン 安定ラジカル系の分子があり、これらにおいては トポロジーによって励起状態のスピン整列が決定されることが実験により確かめられている。その一つであるフェニルアントラセン イミノニトロキシドラジカルの *para* 体である分子 1 (図 1(a)) は、光励起により生成したアントラセン部位の励起四重項のスピンとラジカル部位のスピンとの間の強磁性的交換相互作用により、 $S=3/2$ の光励起高スピン状態を示す[1 - 3]。

分子 1 を錯体の配位子として用いることができれば、配位子の光励起を利用したスピントロニクスを期待できる。そこで、分子 1 へ 4-Pyridinyl 基を導入した分子 2 (図 1(b)) を合成し、ESR、時間分解 ESR 測定により、その基底状態と励起状態の電子状態を明らかにし、得られた結果を分子軌道計算と比較検討した。

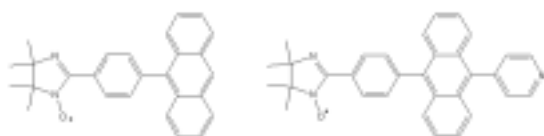


図 1 (a) 分子 1

(b) 分子 2

【分子軌道計算】分子 1 と分子 2 の分子軌道計算を Gaussian 98 を使って密度汎関数法(UB3LYP)でおこなった。図 2 には計算でもとめた基底二重項状態と、光励起四重項状態のスピン密度分布を示す。励起四重項状態のスピン密度は Pyridinyl 基にまで広がっていることが分かった。また、計算結果から分子 1, 2 とも HOMO 軌道の下に SOMO 軌道があり、4-Pyridinyl 基の

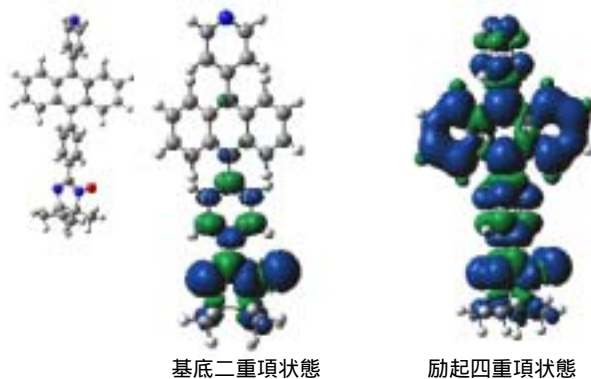


図 2 分子 2 のスピン密度

導入により分子 2 は分子 1 より LUMO 軌道が 0.46 eV, HOMO 軌道と SOMO 軌道がそれぞれ 0.40 eV 安定化するという結果が得られた。また、分子 2 の励起四重項状態では、HOMO 軌道が分子 1 と比べて 0.16 eV 安定化していることが分かった。

【測定】試料を脱水、脱気した溶媒 Isopentane, Diethylether 2:3 に溶解させたものを用いて、通常の ESR と時間分解 ESR 測定を行った。時間分解 ESR は、試料を YAG パルスレーザー ($\lambda = 355 \text{ nm}$) で光励起させて、30 K で測定した。

【 結果と考察 】

図 3 に示す、室温で測定した分子 2 の 溶液 ESR スペクトルは、イミノニトロキシドラジカルに特有の 7 本線のスペクトルであった。シミュレーションにより、 $g=2.0060$ 、 $A_F(N_1)=0.90$ mT、 $A_F(N_2)=0.43$ mT であると求まった。これらの値は、分子 1 の値とほぼ同じであり、基底状態では Pyridinyl 基にまでスピン密度が広がっていないという、分子軌道計算の結果が裏付けられた。

図 4 に分子 2 の(a)時間分解 ESR スペクトルと、(b)四重項を想定したシミュレーションを示す。これらにより、分子 2 が光励起四重項状態をとることが確かめられた。シミュレーションを用いてもとめられたスピンハミルトニアンパラメータは、 $S=3/2$ 、 $g=2.0043$ 、 $D=0.0220$ cm⁻¹、 $E=0.0004$ cm⁻¹ であった。一方、分子 1 のスピンハミルトニアンパラメータは、 $S=3/2$ 、 $g=2.0043$ 、 $D=0.0235$ cm⁻¹、 $E=0$ cm⁻¹ であり[1]、分子 2 の方が約 6 %程 D 値が小さくなっている。この事は、分子軌道計算で予測された、4-Pyridinyl 基へのスピン密度の非局在化とよく対応している。3-Pyridinyl 基を導入した分子の場合には、このような D 値の減少は見られなかった [4]。

現在、この分子 2 を配位子として用いた錯体の形成を試みている。

【 参考文献 】

- [1] Y.Teki, S.Miyamoto, K.Iimura, M.Nakatsuji, and Y.Miura, *J.Am.Chem.Soc.*,122,984-985 (2000)
- [2] Y.Teki, S.Miyamoto, M.Nakatsuji, and Y.Mimura, *J.Am.Chem.Soc.*,123,294-305 (2001)
- [3] Y.Teki, *Polyhedron*, **20**,1163-1168 (2001)
- [4] 分子構造討論会 2005 年 3P024

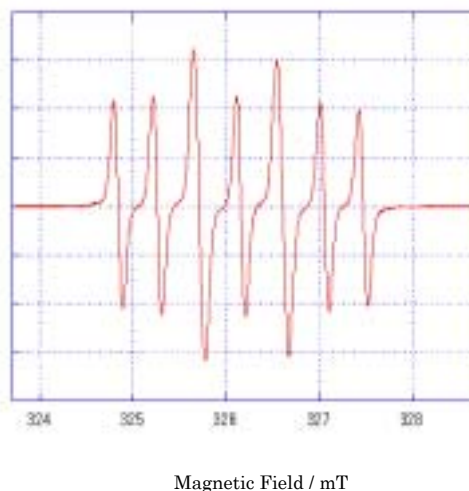


図 3 2 の溶液 ESR スペクトル (室温)

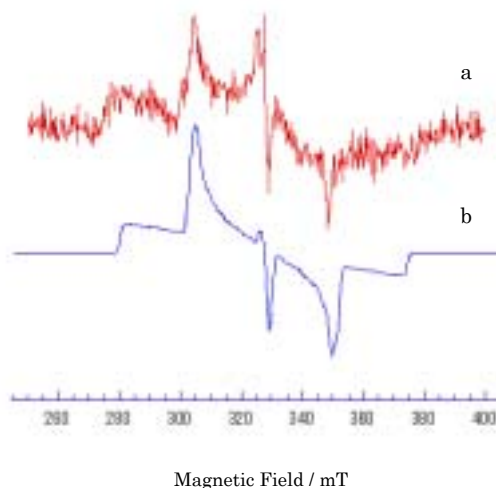


図 4 (a) 2 の時間分解 ESR スペクトル (30 K)
(b) 四重項を想定したシミュレーション