

## 3-ピリジニル基を導入した光励起高スピン分子と、それを配位子として用いた金属錯体の電子状態とスピン整列

(阪市大院理) 為国宏高：手木芳男

【序論】以前より当研究室では、光励起高スピン状態をとる有機分子の設計・合成とその電子状態の解明について研究を進めてきた。今回の研究では、金属原子と有機スピン系の光励起状態での相互作用の解明を目的として、金属との配位能を有するピリジン環を光励起高スピン状態をとる有機分子に付加させた分子を設計・合成し、その電子状態を解明した。

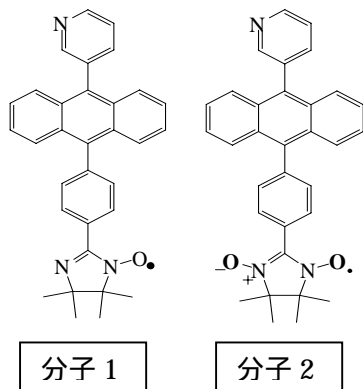


図 1：合成したラジカルの構造

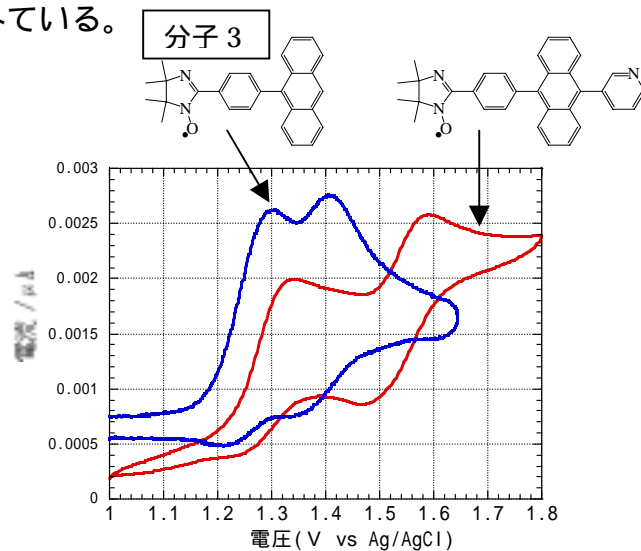
### 【実験】

図 1 で示してあるように、金属との配位を目的とした 3-ピリジニル基を、アントラセンを挟んでラジカルと対称な位置に付加させた分子 1、分子 2 を合成した。ラジカル純度は SQUID による磁化率測定により確認した。これらの分子に対して CV 測定、UV 測定を行い、LUMO 軌道、HOMO 軌道、SOMO 軌道のエネルギー準位を求め、Gaussian 98 による分子軌道計算 (UB3LYP、基底関数 6-31G) によって得たエネルギー準位と比較した。時間分解 ESR (TRESR) 測定により、この分子の励起状態とスピン整列を調べた。測定は 355 nm 波長のレーザーを用い、イソ

ペンタン：ジエチルエーテル (2:3) 混合溶媒中で行った。現在は、この得られた分子を金属と配位させた錯体の形成を試みている。

### 【結果・考察】

図 2 は CV 測定の結果である。測定結果からピリジンを付加させる事によって、第 1 酸化電位が 0.02 eV、第 2 酸化電位が 0.13 eV、安定化する事がわかった。図 3 は CV 測定、UV 測定から求めたエネルギー準位と、分子軌道計算によって求めたエネルギー準位を表した。図 3 の左側に示してある分子 3 は、以前報告した光励起四重項状態をとる分子である。分子軌道計算の結果から、HOMO 軌道の下に SOMO 軌道があること、HOMO 軌道は主としてアントラセン部分に分布しており、ピリジン置換による影響は小



	分子 3	分子 1	差
第 1 酸化電位	5.63 V	5.65 V	0.02 V
第 2 酸化電位	5.75 V	5.88 V	0.13 V

図 2：分子 1 と分子 3 の CV 測定結果

さい。また SOMO 軌道はラジカル部分に局在して分布している。CV 測定、UV 測定により、ピリジンを付加させる事によって安定化するという実験結果は、この計算結果からも支持された。

図 4 は分子 1、2 のレーザー照射後それぞれ 0.66  $\mu$ s、0.76  $\mu$ s の TRESR スペクトルとそのシミュレーションである。TRESR 測定の結果から、イミノニトロキシドラジカルの場合、ピリジンを付加した分子 1 は以前報告したもとの分子 3 同様、アントラセン部分の励起三重項とラジカル部分に分布した SOMO 軌道の電子が強磁性的に相互作用してスピン整列した、励起四重項状態 ( $S = 3/2$ ) を形成することがわかった。求まった ZFS パラメーターをスペクトルの右上に示した。分子 1 では、ピリジンを付加させる事で信号強度が増大した。また、分子 1 の  $D$  値はもとのピリジンを付加していない分子のものと比較して約 2 パーセント大きくなっていった。この結果は 4-ピリジニル基を付加させた分子の結果と逆の傾向である[1]。一方、分子 2 のニトロニルニトロキシドラジカルの場合、ピリジニル基を付加させていないもとの分子は信号を示さないが、今回合成した分子 2 は分子 1 と同様、励起四重項状態の信号を示した。

現在、これらの分子を配位子として用いた錯体の形成へと取り組んでいる。発表当日にはこの錯体の電子状態についても触れていきたい。

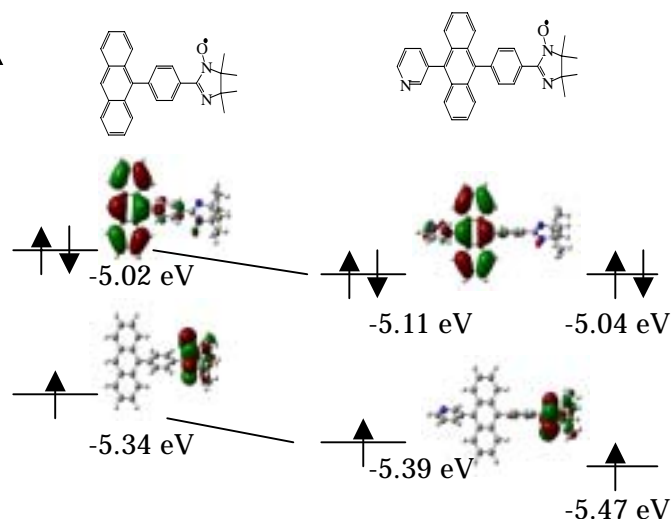


図 3: LUMO 軌道、HOMO 軌道、SOMO 軌道のエネルギー準位  
 (左)計算による分子 3 のエネルギー準位  
 (中)計算による分子 1 のエネルギー準位  
 (右) CV、UV 測定から求めた分子 1 のエネルギー準位

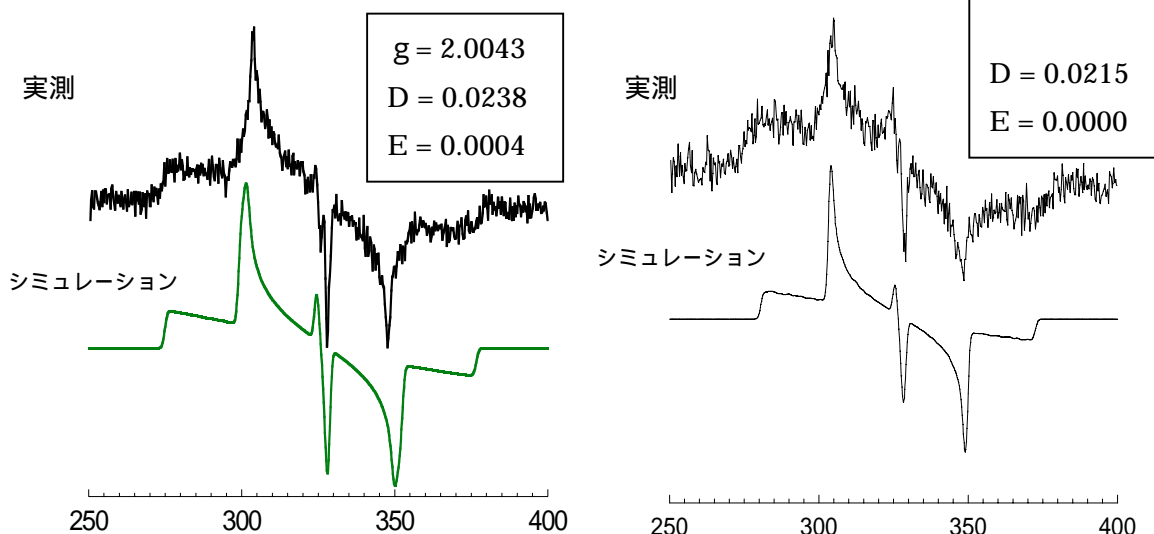


図 4: (左)分子 1 の TRESR スペクトル (右)分子 2 の TRESR スペクトル

[1]分子構造討論会(2005) 講演番号 3P023