

## 光励起四重項状態を示す 共役有機磁性分子を配位子として用いた金属錯体のスピンの整理

( 阪市大院・理 ) 三原尚明, 手木芳男

【序】近年, 分子内や分子間のスピン整理を光によって制御する研究が盛んになってきている. 我々の研究室は, 共役有機磁性分子の光励起状態におけるスピン整理についての研究を行ってきた[1-4]. 共役スピン系には, 分子内や分子間のスピン交換相互作用が強いという特徴がある. 以前の研究において, フェニル基のパラ位でアントラセン部位と安定ラジカル部位を結合した分子が光励起状態において, 共役系のスピン分極機構を介してアントラセン部位の光励起三重項状態と安定ラジカル部位が強磁性的に相互作用することによりスピン整理した,  $S = 3/2$  の光励起四重項状態を示すことが確かめられている[1-3]. 現在, 我々は発展的なテーマとして, 共役系の光励起四重項状態と金属イオンとの間にどのような相互作用が働くのかを解明しようと努めている.

【実験】光励起四重項状態を示すフェニルアントラセン安定ラジカル系に 4-ピリジニル基を導入することで金属イオンとの配位能を持たせた, 分子 1 及び 2 ( 図 1 ) の合成を行った. さらに分子 1 を配位子として用いた金属錯体として,  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  を合成した. これらの金属錯体について X 線結晶構造解析を行った. また, これらの金属錯体の基底状態における磁性を明らかにする為に, 磁化率測定を行った. また, 分子 1, 2 及び金属錯体  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  について, ESR 測定及び時間分解 ESR 測定や, 各種光学スペクトル測定を行い, 基底状態と光励起状態におけるラジカル配位子と金属イオンとの間に働く相互作用やスピン整理の解明を試みた. 現在, 分子 2 を配位子として用いた金属錯体の合成についても検討している.

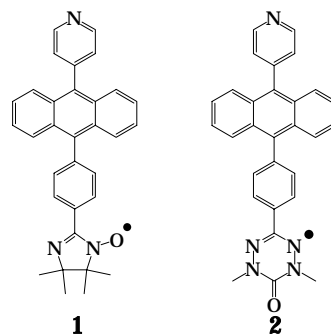


図 1 分子 1, 2 の構造

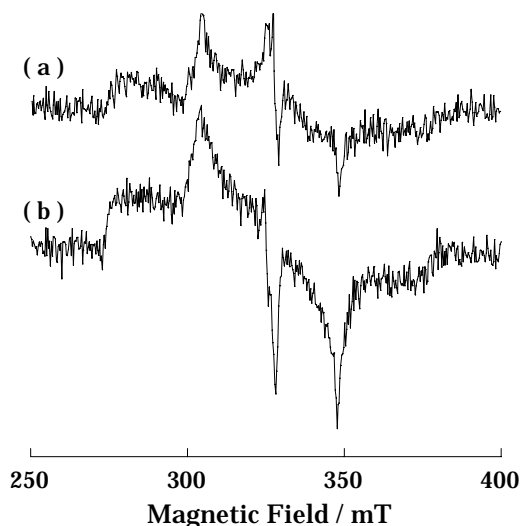
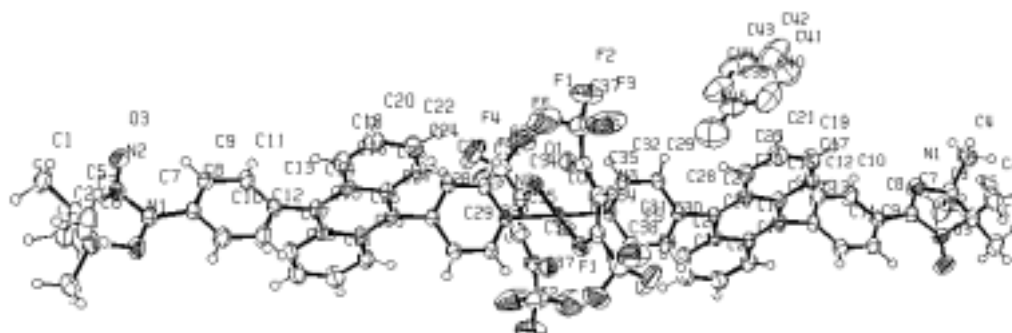


図 2 時間分解 ESR スペクトル  
77 K, レーザー照射後 0.76  $\mu\text{s}$   
(a) 分子 1, Isopentane / diethylether 中  
(b) 分子 2, 2-MeTHF 中



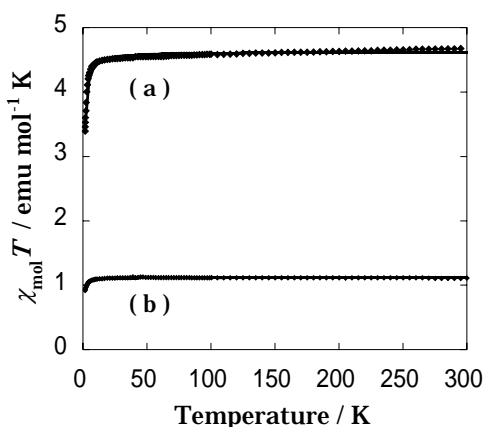


図 4 分子 1 を配位子とした金属錯体の磁化率の温度変化  
 (a)  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$   
 (b)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$

【結果と考察】図 2 に示す時間分解 ESR 測定により，分子 1 と 2 がともに  $S = 3/2$  の光励起四重項状態を示す事が確かめられた．分子 1, 2 の基底二重項状態と最低励起四重項状態について分子軌道計算を行い，不対電子密度を見積もったところ，基底二重項状態においてはピリジニル基の所には不対電子密度が殆ど流れ込んでいないのに対して，最低励起四重項状態においてはピリジニル基にまで不対電子が広がっていることが分かった．このことから，分子 1, 2 を配位子とした金属錯体の光励起状態においては，共役系の光励起四重項状態と金属イオンとの間に強い交換相互作用が働くことが期待される．

図 3 に分子 1 を配位子として用いた  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  錯体の結晶構造を示す．中心に位置する金属イオンに二つのラジカル配位子が挟み込むように配位している構造が確かめられた．

図 4 に磁化率の温度変化を示す．この結果から，基底状態においては，金属イオンとラジカル配位子は  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  では  $J/k_B = -0.42 \text{ K}$ ， $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  では  $J/k_B = 0.26 \text{ K}$  と，極めて弱く相互作用している事が分かった．この結果は，基底状態ではピリジニル基には不対電子密度が殆ど流れ込んでいないという分子軌道計算の結果とよく対応する．

図 5 にトルエン溶液中における  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$  の通常の ESR 測定の結果を示す．ラジカル配位子を持たない  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  や  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  の測定結果と比較した結果，金属スピんに帰属できるピークの超微細構造の違いがみてとれた．このことから，溶液中においても，ラジカル配位子と金属イオンとの間に働く交換相互作用は維持されており，したがって溶液中においても配位子の構造は保持されていると見られる．

現在，合成した金属錯体について時間分解 ESR 測定や各種光学スペクトル測定を行い，光励起状態におけるラジカル配位子と金属イオンとの間に働く相互作用やスピン整列の解明を試みている．

#### 【参考文献】

- [1] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [2] Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001).
- [3] Y. Teki, M. Nakatsuji and Y. Miura, *Mol. Phys.*, **100**, 9, 1385 (2002).
- [4] Y. Teki, T. Toichi, S. Nakajima, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2329 (2006).

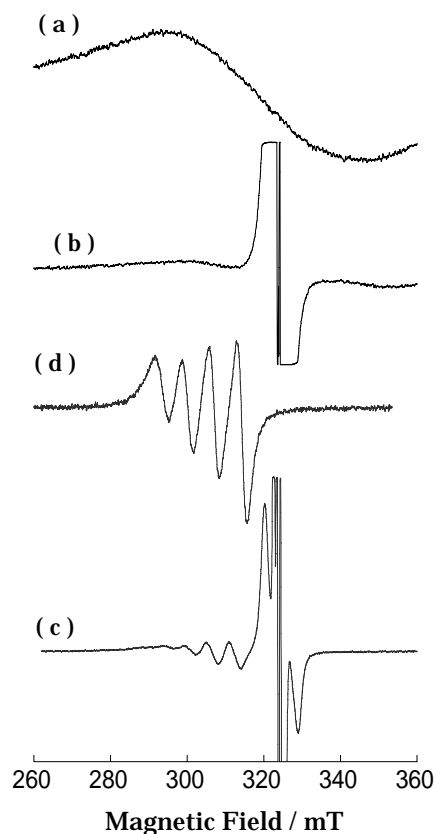


図 5 室温，トルエン溶液中における ESR スペクトル  
 (a)  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$   
 (b)  $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$   
 (c)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$   
 (d)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{1})_2$