

トリプレット超核偏極に向けたポルフィリン誘導体の電子スピン偏極特性評価

(九大院工¹・九大 CMS²・JST さきがけ³・理研仁科セ⁴) ○山内 朗生¹・藤原 才也¹・立石 健一郎⁴・上坂 友洋⁴・君塚 信夫^{1,2}・楊井 伸浩^{1,2,3}

Evaluation of electron spin polarization properties in photo-excited triplet state of porphyrin derivatives for triplet dynamic nuclear polarizations (¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³PRESTO, JST, ⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science)

○ Akio Yamauchi,¹ Saiya Fujiwara,¹ Kenichiro Tateishi,⁴ Tomohiro Uesaka,⁴ Nobuo Kimizuka,^{1,2} Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Porphyrin and its derivatives are known to generate spin-polarized triplet state by photoexcitation. However, they have not been utilized as a polarization source for triplet dynamic nuclear polarization (DNP). In this work, the electronic structure of porphyrin derivatives was systematically changed by introducing electron-withdrawing fluorine substituents to optimize their performance as the triplet-DNP polarizing agents. We found the perfluorinated zinc porphyrin shows one order longer relaxation time compared to other zinc porphyrin derivatives.

Keywords : Porphyrin; Excited triplet state; Electron spin polarization; Dynamic nuclear polarization

ポルフィリンおよびその誘導体は光励起によりスピン偏極した三重項状態を生成することが知られているが、トリプレット超核偏極の偏極源として応用された例は未だ報告されていない。そこで本研究では偏極源としての性能を最適化するため、フリーベースポルフィリンおよび亜鉛ポルフィリンの誘導体に電子求引性のフッ素置換基を導入することによって電子スピン偏極状態の系統的制御を行った (Fig.1)。

時間分解 ESR 測定の結果を Table1 に示す。各三重項準位の占有率について、フッ素置換基の導入によりフリーベース体においては面外方向の占有率が増加する傾向が見られた一方、亜鉛錯体においては占有率に変化は見られなかった。また、フリーベース体においてはフッ素置換基数の増加により緩和時間の減少が見られたが、亜鉛錯体においては 20 置換体のみが他の亜鉛錯体に比べ 1 桁長い緩和時間を示した。

1) O. I. Gnezdilov, A. E. Mambetov, A. A. Obynochny, K. M. Salikhov, *Appl. Magn. Reson.* **2003**, 25, 157.

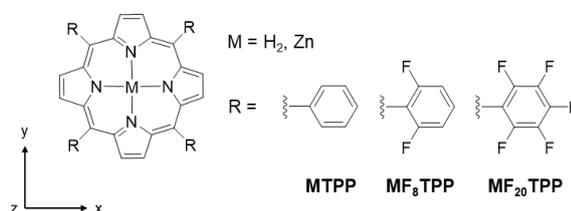


Fig. 1. Chemical structures of porphyrin derivatives.

Table 1. The results of time-resolved ESR measurements.

| Compound | $P_x : P_y : P_z$ | Spin-lattice relaxation time (μs) | $ D $ (MHz) | $ E $ (MHz) |
|---------------------------------------|-------------------|--|-------------|-------------|
| H₂TPP | 0.29 : 0.71 : 0 | 9.3 | 1125 | 221 |
| H₂F₈TPP | 0.18 : 0.82 : 0 | 6.3 | 1219 | 147 |
| H₂F₂₀TPP | 0 : 0.75 : 0.25 | 4.9 | 1292 | 93 |
| ZnTPP | 0 : 0 : 1.00 | 0.41 | 955 | 316 |
| ZnF₈TPP | 0 : 0 : 1.00 | 0.34 | 1062 | 343 |
| ZnF₂₀TPP | 0 : 0 : 1.00 | 1.5 | 961 | 121 |