

高スピン5重項ビスカルベン、ビスニトレン分子の 無秩序配向微細構造 ESR スペクトルと分子構造についての考察

(阪市大院理,¹ Dupont Central Research & Development²) ○古藤輝明,¹ 佐藤和信,¹
塩見大輔,¹ 豊田和男,¹ 伊藤公一,¹ Edel Wasserman,² 工位武治¹

【序】高スピン有機分子オリゴカルベン、オリゴニトレン系などの無秩序配向 ESR スペクトルには、微細結合定数 D が大きいため、多くのスピン副準位間で観測される多数の許容遷移や $\Delta Ms = \pm 2$ などの禁制遷移、Extra line が観測される。特に剛体溶媒系では、粉末

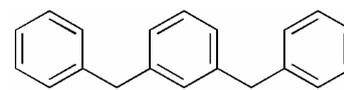


図1. *m*-PBPM

試料には見られない、特徴的な線形の歪みを伴うことが多いが、これまでに歪みの原因が特定されたことはない。最初の高スピン有機分子である *m*-phenylenebis(phenylmethylene) (*m*-PBPM) (図1) の無秩序配向系試料においては微細構造 ESR スペクトルの完全な帰属は報告されておらず、剛体溶媒中での線形の歪みについても原因が未解明なままであり、長年の課題であった。

我々はこれまで *m*-PBPM の剛体溶媒中における微細構造 CW-ESR スペクトルを測定し、Hybrid 型固有共鳴磁場法によるスペクトルシミュレーション及び厳密解析解を用いて、線形や「共鳴磁場の、微細構造定数に関する一次偏微分値」(D -、 E -gradient) を検討した結果、剛体溶媒中スペクトルで観測される線形の歪みが、2つの競争的な効果、すなわちカルベンの結合角の揺らぎに伴う“ D -gradient”効果と隣り合う2つのベンゼン環間の捩れ角の揺らぎに伴う“ E -gradient”効果に起因していることを最終的に結論した。例えば *m*-PBPM では、線形の歪みは D -gradient がやや支配的であり、報告されている多くのオリゴニトレンにおいては E -gradient が支配的であることを見出すことができた。

今回我々は、最初の代表的な高スピン有機分子5重項ビスカルベンについて、gradient 法から決定された微細結合定数から、モノカルベン部位内におけるスピンスピン相互作用が支配的であり、カルベン間の相互作用が十分に小さいとする半経験的なテンソル解析を用いて、剛体溶媒中での *m*-PBPM のカルベン部位の局所構造、及び分子構造を求めた。

【実験と解析】実験には *m*-PBPM のジアゾ前駆体を剛体溶媒である 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) に溶解した剛体溶媒試料を用いて、極低温下においてジアゾ前駆体を高圧水銀灯で光照射することにより生成する高スピン分子種の CW-ESR スペクトル測定を行った。Spectral

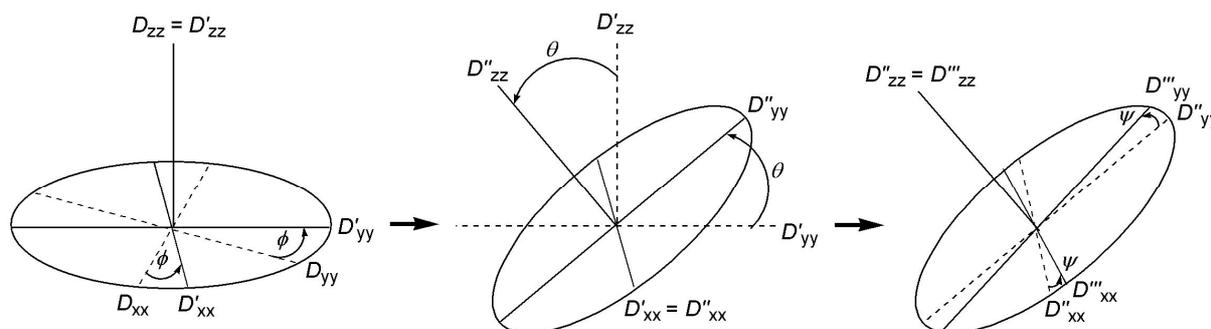


図2. 用いたオイラー角の定義

Simulation は、スピンハミルトニアン行列の数値的対角化に基づく Hybrid 型固有共鳴磁場法を用いて行い、伊藤らの単結晶 CW-ESR 測定により決定されている微細構造定数 ($D = +0.07131 \text{ cm}^{-1}$, $E = +0.01902 \text{ cm}^{-1}$) [1] や Wasserman らの報告値 ($D = \pm 0.0701 \text{ cm}^{-1}$, $E = \pm 0.020 \text{ cm}^{-1}$) [2] を参照しながら、実測の ESR スペクトルを再現するように最適化した。微細構造テンソルの半経験的考察ではオイラー角を図 2 のように定義し、2 つのモノカルベン部位での \mathbf{D} テンソルの相対配向を示す 3 つのパラメータ (θ, ϕ, ψ) を決定した。分子構造については DFT 計算により平面での安定構造からカルベン角、捩れ角を変えながら各々の構造についてテンソルの方向余弦を求めた。ここでは、2 価炭素の π 軌道および n 軌道方向が \mathbf{D} テンソルの主軸系と一致するという仮定の下で半経験的テンソル解析から微細結合定数 D 、 E の理論値を求め、実験値を最もよく再現するときのカルベン結合角、ベンゼン環間の捩れ角を求めた。

【結果】 図 3 に、剛体溶媒中、3 K において観測された *m*-PBPM 由来の CW-ESR 実測スペクトル (上) と 5 重項種の単純シミュレーションスペクトル (下) を示す。実測スペクトルには、*m*-PBPM とともに反応副生成物である三重項種と二重項種も観測されている。 x, y, z はテンソル座標系の主軸における共鳴磁場を示すカノニカルピーク、 A は off-principal-axis extra line である。両者を比較すると、どのカノニカルピークやどの off-axis extra line が歪みの効果を受けているかがわかる。スペクトルシミュレーションから 5 重項種の微細結合定数を $D = +0.0780_0 \text{ cm}^{-1}$, $E = +0.022_1 \text{ cm}^{-1}$ 、3 重項種の微細結合定数を $D = +0.4125 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0.0195 \text{ cm}^{-1}$ と決定した。半経験的なテンソル解析から 2 つの 3 重項モノカルベンの \mathbf{D} テンソル主軸間の相対配向を示す 3 つのパラメータは、 $\theta = 114.4^\circ$, $\phi = 55^\circ$, $\psi = 5-9^\circ$ と求められた。この値からカルベンの結合角は、ベンゾフェノン単結晶中における結合角よりも大きくなっていることがわかった。これは反応副産物の三重項種の微細構造定数の大きさとも整合する。当日は、構造の揺らぎ (カルベン結合角やフェニル基間の捩れ角の分布) が、線形の歪みの原因である gradient 効果に与える影響に関して、分子構造論的な半定量的考察も報告する予定である。

【文献】 [1] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967).

[2] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, and G. J. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967).

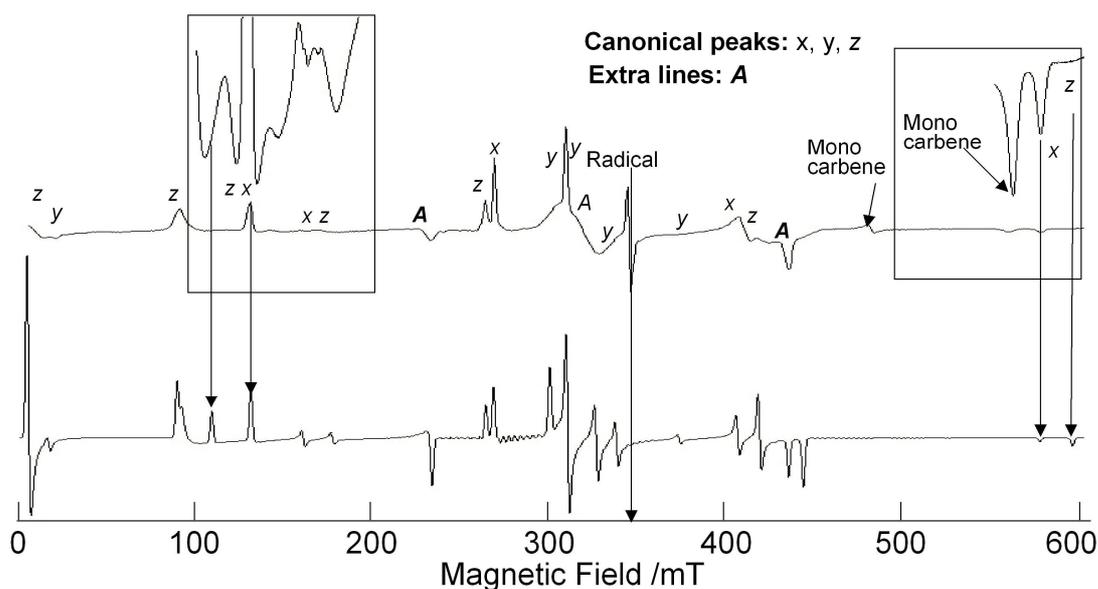


図3. *m*-PBPMの剛体溶媒微細構造CW-ESR実測スペクトル (上) とシミュレーションスペクトル (下)