

4A01

曲面 π 共役型安定中性ラジカル：三次元的な分子内スピン間相互作用の解明

(¹ 阪大院理・² 科技機構 さきがけ・³ 阪市大院理・⁴ 福井工大)

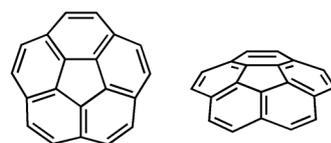
○上田 颯¹・森田 靖^{1,2}・西田辰介³・福井晃三²・伊瀬智章³・塩見大輔³・佐藤和信³・
工位武治³・中筋一弘⁴

【序】 フラーレンやカーボンナノチューブなどに代表される曲面 π 共役型有機分子についての基礎、および応用研究が盛んに行われている。これらの曲面分子の分子内および分子間相互作用は本質的に三次元的であることから、従来の平面分子とは異なる物性の発現が期待され、これまでにフラーレンを用いた超伝導の発現 [1] や、カーボンナノチューブの光学分割 [2] などの研究例が報告されている。こうした先端的な研究が行われる一方で、その基盤となる曲面 π 共役系上、および π 共役系間での相互作用の分子レベルでの研究例はほとんど皆無で、その解明は重要な研究課題である。我々はこれらの相互作用を分子レベルで解明するためのプローブとして電子スピンに着目し、フラーレンの部分構造である曲面型非交互 π 共役炭化水素であるコラヌレン

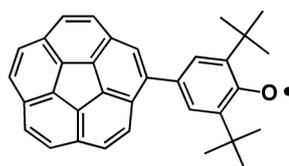
を基盤とした安定中性ラジカルの合成研究を行っている [3, 4]。最近、コラヌレンにフェノキシラジカルを一個導入した誘導体 **1** の合成・単離に成功し、結晶構造解析、ESR、SQUID

測定、および量子化学計算を行った。その結果、スピンはコラヌレン骨格上へ広く非局在化し、その非局在化様式は非交互共役系の性質を強く反映していることを明らかにした。結晶中では、コラヌレン骨格上の炭素間に有意な近接が見られ、弱いながらも反強磁性的に相互作用していることを見いだした [4]。これらの研究で得られた知見を

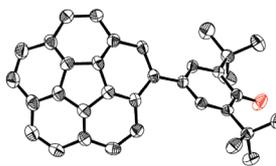
基に、我々はコラヌレン骨格を介した分子内スピン間相互作用に興味を持ち、コラヌレンのジラジカル誘導体について検討した。量子化学計算から、ラジカルの結合位置によって曲面上でのスピン間相互作用が大きく異なることが示唆された。今回、コラヌレンにフェノキシル部位を二個導入した誘導体 **2** の合成、単離に成功し、結晶構造解析、ESR、SQUID 測定および量子化学計算から分子内におけるスピン間相互作用について考察した。



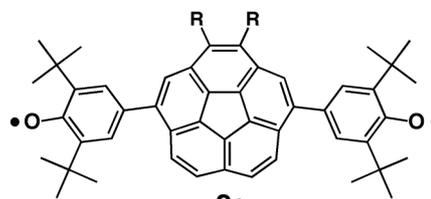
コラヌレン



1

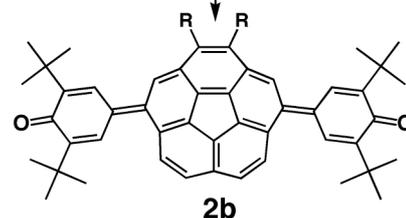


結晶構造



2a

R = CO₂Me



2b

【結果と考察】市販のキシレン誘導体から15段階、総収率13%でビスフェノキシル体**2**を合成し、黒色針状晶として単離に成功した。この結晶は空气中 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で数週間安定に存在する。X線結晶構造解析の結果(図1a)、ラジカル部位とコラヌレン間の二面角は約 30° であり、ボウルの深さは、**2**の前駆体であるビスフェノール体と同程度であった。結合長を前駆体と比較したところ、中央の五員環部などに有意な変化は見られなかったが、ラジカル部位からコラヌレン骨格にかけて顕著な変化が見られた。結晶構造を基に量子化学計算を行った結果(図1b)、二個の不对電子はコラヌレン骨格に広く非局在化していることが明らかとなった。また、その非局在化様式は**1**と同様に非交互共役系の分子構造が大きく影響していた。**2**はジラジカル構造**2a**に加えて、閉殻のケクレ構造**2b**の寄与が考えられるが、結合長変化および量子化学計算からジラジカル構造**2a**の寄与が大きいことが示唆された。結晶中には、結晶学的に独立な三分子が存在し、*a*軸方向にconvex-concave型に積層した構造を形成していた(図1c)。分子間での有意な近接は認められず、分子内でのスピン間相互作用が支配的であることが示唆された。多結晶を用いた磁気測定の結果、強い分子内反強磁性的相互作用($2J/k_B = -810\text{ K}$)の存在が明らかとなった。当日は、コラヌレンを介した分子内スピン間相互作用についてESR測定の結果を合わせて報告する。

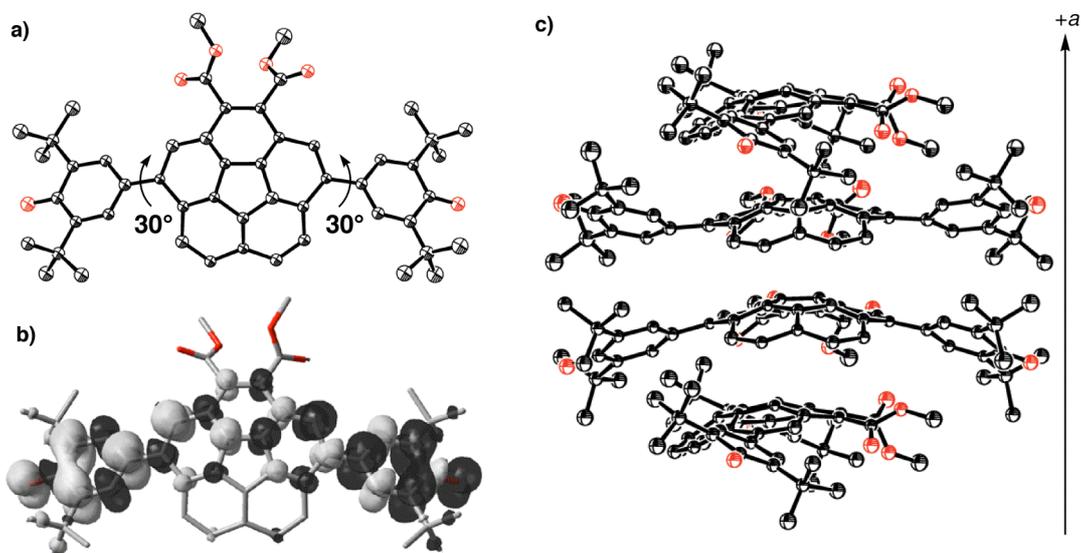


図1. ビスフェノキシル体**2**の a) 分子構造、b) スピン密度分布図、c) パッキング構造

【参考文献】

- [1] 例えば Hebard, A. F.; Haddon, R. C. et al. *Nature* **1991**, 350, 600–601.
- [2] Komatsu, N.; Osuka, A. et al. *Nature Nanotec.* **2007**, 2, 361–365.
- [3] (a) Morita, Y.; Nishida, S.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1397–1400. (b) Nishida, S.; Morita, Y.; Ueda, A.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *Polyhedron* **2005**, 24, 2200–2204. (c) Fukui, K.; Morita, Y.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *Polyhedron* **2005**, 24, 2326–2329.
- [4] 上田、森田ら 第18回基礎有機化学連合討論会(2006) C-09