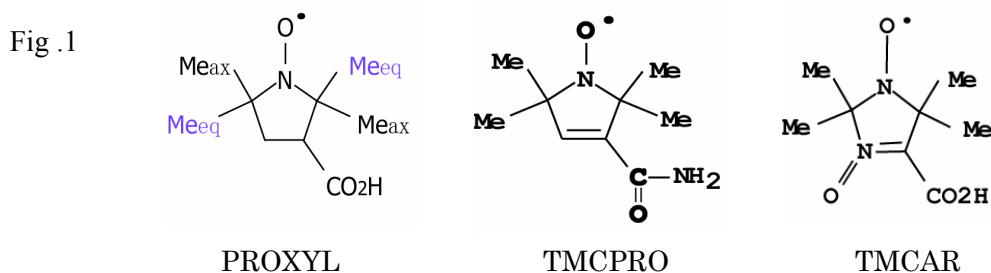


不飽和五員環骨格構造を持つ有機ラジカル 及びその金属錯体の電子スピン密度分布

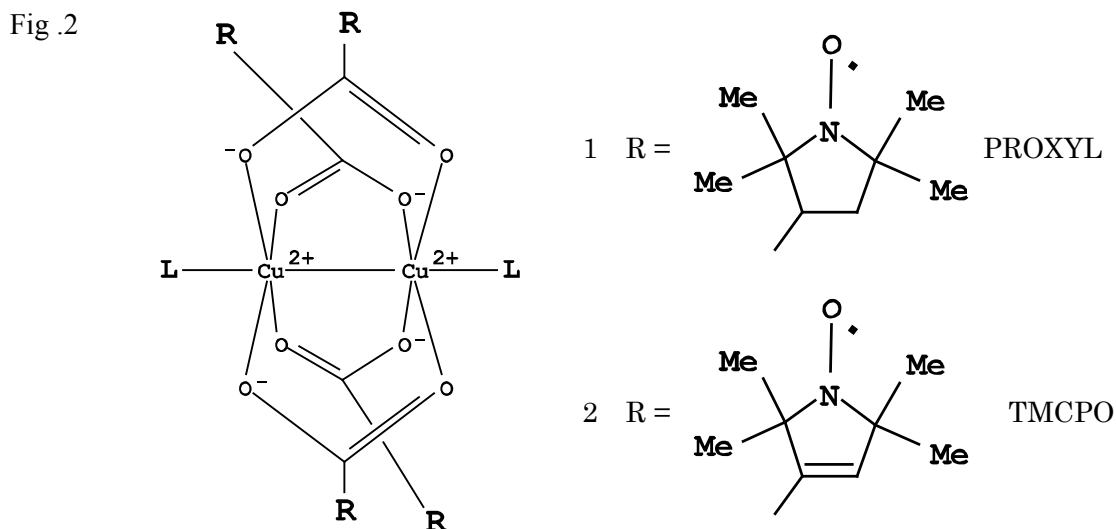
(北大院理) ○川橋 保大, 丸田 悟朗, 武田 定

【序】 様々な五員環骨格をもつニトロキシドラジカルについて固体高分解能 NMR 測定と量子化学計算の二つのアプローチによって、各原子の超微細結合定数、不對電子軌道(SOMO)の広がり傾向をつかむことで、Fig .1 に示すように五員環骨格が飽和環構造の PROXYL、 β 位が C=C の TMCPRO、 β 位が N=C の TMCAR について、ニトロキシドラジカル自身の電子スピン密度分布の解明を行った。



これらの常磁性有機化合物である五員環骨格ニトロキシドラジカルを配位子する Cu(II) 錯体 1, 2, 3 をとりあげる^{1,2}。Fig .2 に示すようにこの 1 と 2 の錯体は Cu(II) の二量体構造であり、4 つのカルボキシレート基により架橋されている。Fig .3 に示すように Cu(II) イオンまわりが有機ラジカル TMCAR の 2 つのカルボキシレート基と 2 つの N=O による O 四原子の平面四配位型の構造である。

これらの Cu(II) ラジカル錯体に関しても、同様に固体高分解能 NMR 測定を行うことで各原子の超微細結合定数を決定する。超微細結合定数より、各原子上の電子スピン密度を求めることで、配位子である有機ラジカルと Cu(II) イオンの分子軌道レベルでの磁氣的相互作用および各有機ラジカルの特性との関係を明らかにすることを目的とした。



【実験】 測定試料は五員環骨格を持つニトロキシドラジカル PROXYL, TMCPRO, TMCAR であり、マジック角回転法による固体高分解能 NMR 測定は Bruker DSX300 を用いて行った。測定には、セラミック製の円筒形ローター (外径; 2.5, 4mm) を用いた。PROXYL, TMCPRO, TMCAR に対して密度汎関数 (DFT) 法 (UB3LYP) を用いて計算を行った。

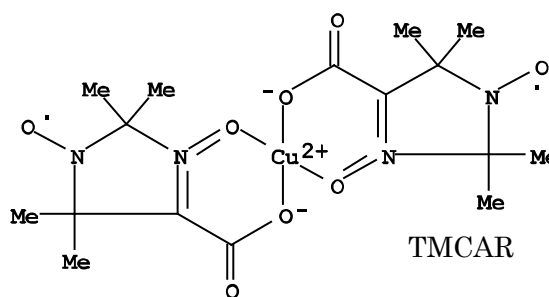


Fig. 3 錯体 3

また、常磁性有機化合物である五員環骨格ニトロキシドラジカルを配位子とした Cu(II) 錯体 1, 2, 3 の合成を行い、同様に固体高分解能 NMR スペクトルを測定した。

【結果と考察】 PROXYL, TMCPRO, TMCAR について固体高分解能 ^1H , ^{13}C , ^{15}N -NMR 測定を行った。例として PROXYL の ^{13}C MAS-NMR スペクトルを Fig. 4 に示す。これは、294K でマジック角回転数を 9kHz として測定した。DFT 法による計算結果から求めた超微細結合定数より、PROXYL の各炭素原子の NMR シフトを見積もり、各ピークの帰属を行った。ニトロキシドラジカルの SOMO の大部分は、ニトロキシド基の $p(\pi^*)$ 軌道にあることが知られている。固体高分解能 MAS-NMR スペクトルより求められた超微細結合定数から、ニトロキシド基の電子スピンの五員環全体に染み出していることがわかる。さらに環構造が異なる三種類のニトロキシドラジカルにおいて、五員環骨格の β 位で電子スピンの密度分布の傾向が異なることがわかった。

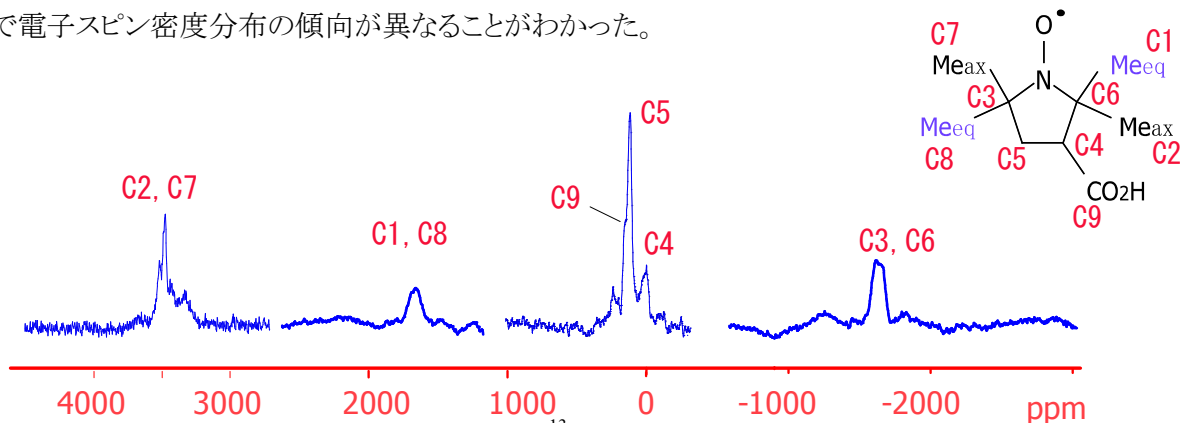


Fig. 4 PROXYL の ^{13}C -NMR スペクトル

錯体 2 について、 ^{13}C MAS-NMR スペクトルを測定したところ、 β 位およびカルボキシレート基の炭素の信号と考えられるピークが有機ラジカルだけの場合と比べ Cu(II) イオンの影響で大きくシフトしていることがわかった。他の錯体についても同様の測定を行い有機ラジカルと Cu(II) の不對電子との相互作用や Cu(II) イオンの電子スピンの染み出しが、五員環骨格ラジカルの電子スピンの密度分布に対してどのような影響を与えるのかについて検討する。

(1) Medzhidov, A. A.; Timakov, I. A.; Mamedova, Yu. G. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1977**, *18*(4), 714

(2) Larionov, S. V.; Ovcharenko, V. I.; Kirichenko, V. N.; Sagdeev, R. Z.; Volodarskii, L. B. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1978**, *4*(12), 1878