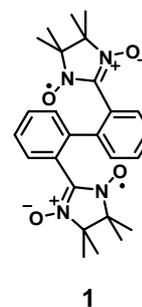


4A05 ビフェニル骨格を有する新規ニトロニルニトロキシド ビラジカルの電子状態と分子構造

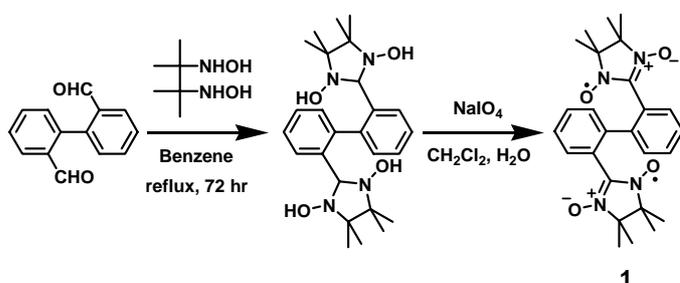
(阪市大院理) 沢井隆利・神崎祐貴・佐藤和信・塩見大輔・豊田和男・工位武治

【序論】

純有機磁性体の構築を目指すためには、スピン源をつなぐ相互作用ユニットを合理的に設計することが重要である。ビフェニル骨格は、フェニレンと並んで古くからスピン間相互作用の研究が行われてきたスピン連結基の一つである。これまでに種々のビフェニル骨格をベースとした高スピン分子が合成され、電子状態と分子構造が研究されてきた。今回我々は、ビフェニルの 2,2'-位にニトロニルニトロキシドを導入したビラジカル(1)を新規に合成し、電子状態と分子構造を調べた。分子 1 の有するビフェニル骨格はラジカル部位の立体障害により大きくねじれると予想されるため、ラジカル間のスピン間相互作用は、 π 共役系の結合を介した相互作用が見かけ上空間を介した相互作用と競合することが期待される。分子構造が明確な分子 1 における分子内のスピン-スピン相互作用を明らかにすることは、空間を介した相互作用と結合を介した相互作用に関する重要な知見を提供する。



【合成と結晶構造】



スキーム 1. 分子 1 の合成

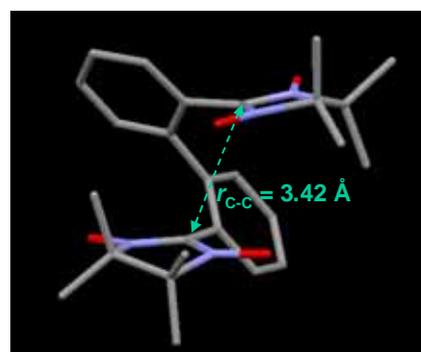


図 1. 分子 1 の結晶構造

分子 1 は、市販の Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde から Ullman らの方法[1]により、ニトロニルニトロキシド部位を 2 箇所導入して合成した(スキーム 1)。図 1 に分子 1 の結晶構造を示す(結晶構造パラメータ: monoclinic, $P2_1/a$, $Z = 4$, $a = 13.504(1) \text{ \AA}$, $b = 10.7085(7) \text{ \AA}$, $c = 17.765(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.503(4)^\circ$, $V = 2498.1(3) \text{ \AA}^3$)。ビフェニル骨格は 2 つのニトロニルニトロキシド部位の立体障害によって大きくねじれており、2 つのベンゼン環がなす二面角は 66.13° であった。また、ニトロニルニトロキシド部位の中心炭素間距離は 3.42 \AA であり、この値は炭素原子のファンデルワールス半径の和($1.7+1.7 = 3.4 \text{ \AA}$)に近い。

【CW-ESR スペクトル】

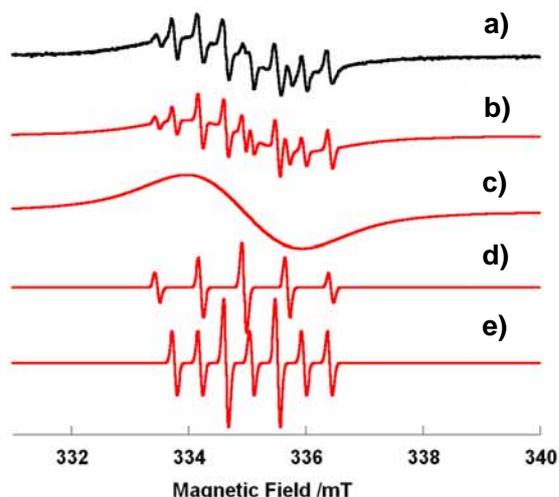


図 2. 300 K で観測した分子 1 の CW-ESR スペクトル (溶媒: トルエン) とシミュレーションスペクトル; a) 実測, c) 分子 1, d) ニトロニルニトロキシドモノラジカル, e) イミノニトロキシドモノラジカル, b) スペクトル c)+d)+e) の合成

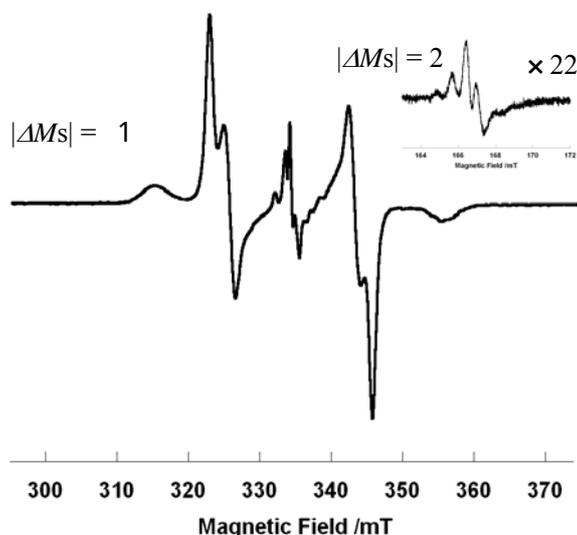


図 3. 150 K で観測した分子 1 の CW-ESR スペクトル (挿入図は $|\Delta M_s| = 2$ の禁制遷移)(剛体溶媒: トルエン)

図 2a) に室温で観測した分子 1 の CW-ESR スペクトルを示す。スペクトルは、スピン間に強い交換相互作用を有するニトロニルニトロキシドピラジカルに由来する単純な 9 本線ではなく、複雑なスペクトルパターンを示した。また、ブロードな ESR スペクトルが重なっていることがわかる。スペクトルシミュレーションの結果、実測のスペクトルは、ブロードな成分の他に、不純物としてニトロニルニトロキシドモノラジカルとイミノニトロキシドモノラジカルが観測されていることが明らかとなった(図 2b-e))。また、ブロードな成分の線形は 1.9 mT の線幅をもつガウス関数であったことから、分子 1 による ESR 共鳴吸収によるものと帰属した。分子 1 は大きなゼロ磁場分裂定数 D 値を有しているために、溶液中で D テンソルの異方性が完全に平均化されずにスペクトルとして観測されたものと考えられる。図 3 に 150 K で観測した分子 1 のトルエン剛体溶媒中での CW-ESR スペクトルを示す。禁制遷移領域には、分子 1 の有する窒素核による非対称な ESR 遷移が観測され、分子 1 が三重項状態(熱励起三重項)を形成していることが明らかである。許容遷移領域の中心磁場付近では、不純物のモノラジカル二重項種によるシグナルが観測されており、その外側には分子 1 のピラジカル三重項種に由来するシグナルが観測されている。現在、有効スピンハミルトニアンを用いた分子 1 の ESR スペクトルの解析と同時に、溶液状態で観測されたブロードな信号のパルス ESR/ニュートン実験などを進めている。発表当日は溶液中での詳細な電子状態、分子構造を議論すると共に、磁化率測定の結果も報告する予定である。

[1] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, J. H.D, G. B. Boocock, and R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972).