

4A06

金属包接能を有するクラウンエーテル置換ニトロニトロキシドラジカルの電子・スピン状態

(阪市大院理) ○神崎祐貴, 塩見大輔, 沢井隆利, 佐藤和信, 岡田恵次, 工位武治

【序】

クラウンエーテルは、溶液中で空孔のサイズにより選択的にアルカリ金属イオンを捕捉し超分子を形成する。無置換のジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルは、金属イオンを取り込んでいない時に、溶液中で平面構造を有することが報告されている[1]。また、金属を捕捉すると、配位により有利となる曲がった構造を有する[1]。さらに、アルカリ金属のサイズや、溶液中におけるクラウンエーテルとの濃度比により、サンドイッチ構造やクラブサンドイッチ構造を有する場合もある[2]。このようにクラウンエーテルは溶液中での環境によって、超分子構造が変化する。ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルはアルカリ金属だけでなく様々な磁性金属をも包接することが知られており、その包接能と分子磁気機能の融合に興味を持たれる。本研究では、クラウンエーテルにニトロニトロキシドラジカル置換基を2つ導入したピラジカル(DB18Cr6-BNN)(図1)を設計・合成した。ここでは、溶液中でのクラウンエーテルの金属捕捉状態における超分子構造と電子・スピン状態との関係を明らかにすることを目標としている。

DB18Cr6-BNN の分子内交換相互作用 J を、溶液の ESR スペクトルとシミュレーションとの比較から見積もった。また、ピラジカル DB18Cr6-BNN の電子・スピン状態について基礎的知見を得るために、同骨格のモノラジカル誘導体(DB18Cr6-NN)を合成し、溶液の ENDOR/TRIPLE(電子-核2重共鳴/電子-核3重共鳴)測定からスピン密度分布を明らかにした。DB18Cr6-BNN と DB18Cr6-NN について、単結晶 X 線結晶構造解析を行い、それぞれのクラウン環の構造を明らかにした。クラウン環の空孔サイズの小さな B15Cr5-NN[3,4]についても ENDOR 測定からスピン密度分布を決定した。

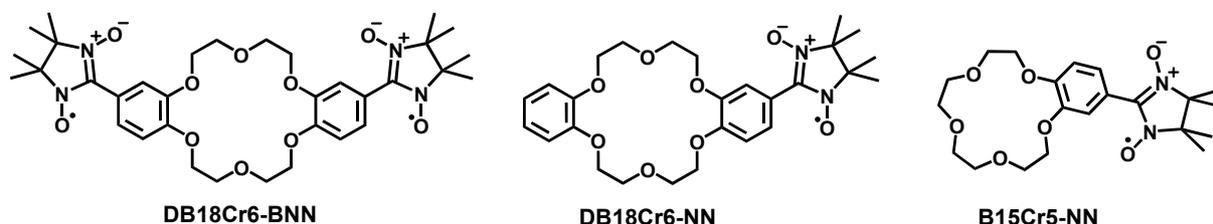


図1. クラウンエーテル置換ニトロニトロキシド誘導体。

【合成】

M. J. van Eis らの方法[5]を参照してジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルのモノアルデヒド体及びジアルデヒド体を合成した。さらに Ullman らの方法[6]により、ニトロニトロキシドラジカルを導入し、DB18Cr6-NN 及び DB18Cr6-BNN を得た。また、市販のアルデヒド体から B15Cr5-NN も合成した。

【結晶構造】

DB18Cr6-BNN と DB18Cr6-NN の水和物の X 線結晶構造を図2に示す。(a) DB18Cr6-BNN の結晶構造パラメータ: monoclinic, $P2_1/m$, $Z = 4$, $a = 8.5341(8) \text{ \AA}$, $b = 23.1952(18) \text{ \AA}$, $c = 10.1455(9) \text{ \AA}$, $\beta = 108.626(4)^\circ$, $V = 1903.1(3) \text{ \AA}^3$; (b) DB18Cr6-NN の結晶構造パラメータ: orthorhombic, P_{bca} , $Z = 8$, $a = 9.4408(8) \text{ \AA}$, $b = 16.752(2) \text{ \AA}$, $c = 34.186(4) \text{ \AA}$, $V = 5406(1) \text{ \AA}^3$ 。水和水とエーテル酸素との間で O-H-O 型の水素結合が形成され、クラウンエーテルが折れ曲がった構造を有している。

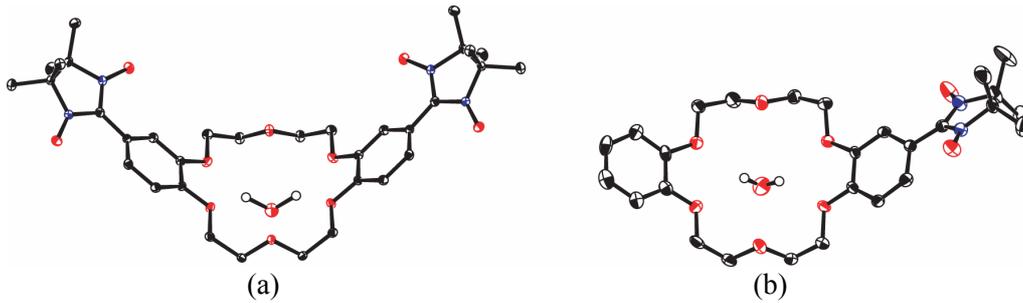


図 2. X 線結晶構造(水分子以外の水素原子は省略). (a) **DB18Cr6-BNN** の水和物 (b) **DB18Cr6-NN** の水和物.

【ESR, ENDOR スペクトル】

DB18Cr6-BNN の室温溶液 ESR スペクトルを図 3(a)に示す. 一見モノラジカル由来のような超微細分裂パターンを示す. 図 3(b)に, ニトロニルニトロキシドビラジカルの分子内交換相互作用の変化に伴う, ESR スペクトルの超微細分裂パターンの変化を示す. スペクトルシミュレーションと比較することにより, **DB18Cr6-BNN** の分子内交換相互作用の大きさは $|J| < 0.01|A| \sim 0.0075 \text{ mT} \sim 0.01 \text{ mK}$ であること (弱結合極限) が分かった. この非常に弱い相互作用は, クラウンエーテル鎖によりスピン密度の染み出しが断ち切れていることが原因である. ビラジカルの電子・スピン状態を予測するために, モノラジカル誘導体(**DB18Cr6-NN**)を詳細に調べた. ESR, 及び ENDOR/TRIPLE の測定から, ニトロニルニトロキシドの二つの窒素核とテトラメチルエチレン部位由来の 12 個の水素核, ベンゼン環上の環境の異なる 3 つの水素核, 及びクラウンエーテルのメチレン基の水素核による超微細分裂と ENDOR 信号を観測し, 各結合定数を決定した. クラウン環部位へのスピン密度の染み出し (テトラメチルエチレン部位の 2 割程度) があることがわかった. また, **B15Cr5-NN** についても, 同様に ESR, ENDOR の測定を行い, クラウンエーテル環部位へのスピンの染み出しを確認した. これにより, 金属を包接した際に, 金属-有機ラジカル間に相互作用が働き, クラウンエーテル誘導体の電子状態の変化を与えることが期待できる. 現在, 磁性金属包接物質を合成中である.

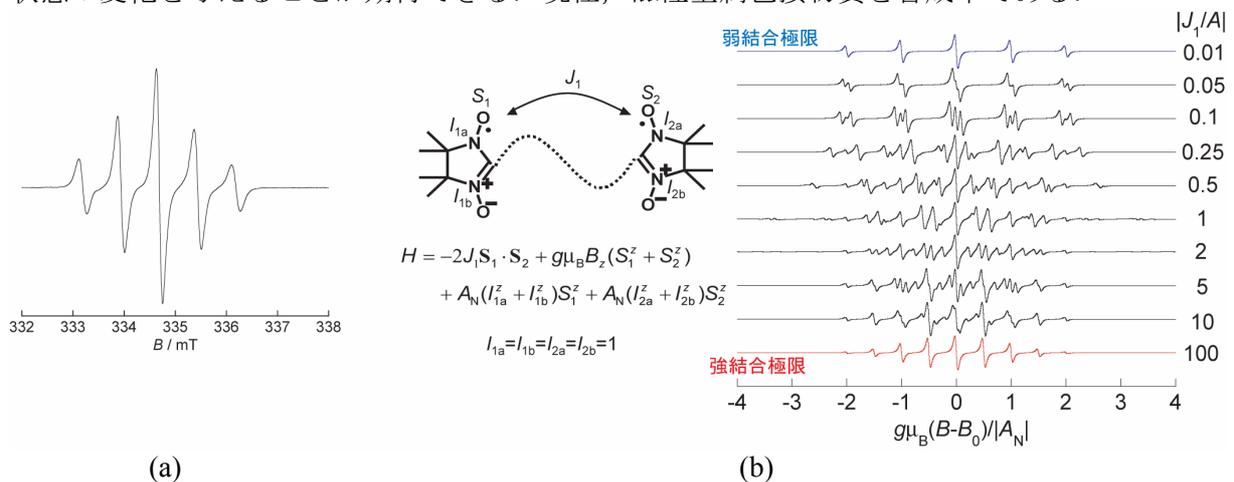


図 3. (a) **DB18Cr6-BNN** の室温溶液 ESR スペクトル(トルエン, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$). (b) ニトロニルニトロキシドビラジカルの分子内交換相互作用の変化に伴う, ESR スペクトルの変調.

- [1] T. I and E. Gruenwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2879 (1974).
- [2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386 (1970).
- [3] Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **22**, 1817 (2003).
- [4] M. Fettouhi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 365 (2001).
- [5] M. J. van Eis, P. Seiler, L. A. Muslinkina, M. Badertscher, E. Pretsch, F. Diederich, R. J. Alvarado, L. Echegoyen and I. P. Nunez, *Helv. Chim. Acta*, **85**, 2009 (2002).
- [6] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, J. H.D, G. B. Boocock, and R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972).