

(阪市大院理、関西大工、リスボン工科大) ○中澤重顕、佐藤和信、塩見大輔、矢野将文、木下隆正、M.C.B.L. Shohoji、M.L.T.M.B. Franco、M.C.R.L.R. Lazana、伊藤公一、工位武治

[序] 純有機強磁性金属モデル系である多価アニオン高スピン分子クラスターの構造・電子スピン状態を CW/pulsed ESR 法及び量子化学計算により研究した。図1に示すようにベンゼン環のメタ位にケトンを結合させた1次元系ポリケトンポリマーのバンド構造はトポロジック対称性により Lowest Unoccupied Crystal Orbital (LUCO) に Pseudo Flat Band をもつ (図1b中矢印)。ベンゼン環の1,3,5-位にケトン基を結合させた二次元系ポリケトンポリマーも同様に LUCO に Pseudo Flat Band をもつので多価アニオン系は純有機強磁性金属になり得る興味深い系である。今回、基本モデル系として1,3-ジベンゾイルベンゼン**1**をとりあげた。Hückel MO 計算から分子**1**の分子軌道エネルギーレベルは LUMO と next LUMO が擬縮重していることがわかる。中心ベンゼン環のオルト位やパラ位にベンゾイル基を導入した分子の LUMO と next LUMO のエネルギー差は大きくなるので、メタ位に導入した分子**1**はトポロジック対称性により擬縮重をもつといえる。また、LUMO と next LUMO の分子軌道の係数から、分子**1**のジアニオンは動的スピン分極機構により基底三重項状態になることが予想される。実際、分子**1**の両端のベンゼン環の σ 、 p -位にメチル基を導入したジアニオンは ESR 測定から基底三重項状態 ($S = 1$, $|D|/hc = 0.0195 \text{ cm}^{-1}$, $|E|/hc = 0.0053 \text{ cm}^{-1}$) であることがわかった。分子**1**について還元度を進めると更なる高スピン種(四重項、五重項状態)が観測された。これらは分子間で強磁性的相互作用した多価アニオン高スピン分子クラスターと同定した。この多価アニオン高スピン分子クラスターの構造・電子スピン状態を CW/pulsed ESR 法および量子化学計算をもちいて研究した。中性の高スピン有機分子種と異なり、多価アニオン高スピン分子クラスターは「多スピンと多電荷の共存」系の観点からも興味もたれるので、スピン密度、電荷密度にも注目した。

[実験] 分子**1**を 2-MTHF に溶解し脱気した後、室温でカリウム金属ミラーによる接触還元を行なった。接触時間により還元の様子を調節した。Xバンド ESR 測定はブルカー社製 ESP300 をもちいて 4.2-110 K で行なった。スピン量子数決定のためのニューテーション法は同社製 X バンド ESP380E パルス ESR 装置をもちいて行なった。多価アニオン高スピン分子クラスターの量子化学計算による構造最適化は Gaussian03 をもちいて行なった。

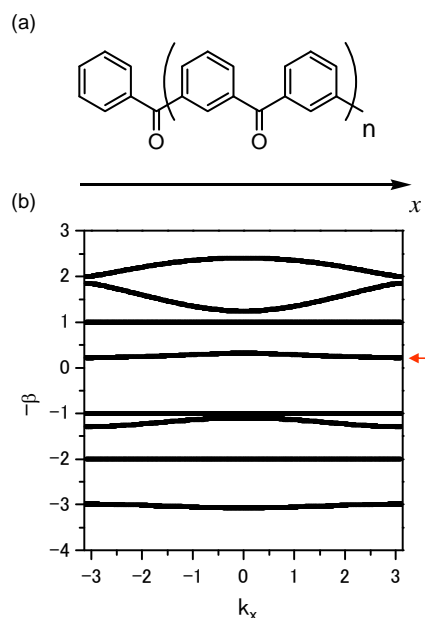


図1(a) 1次元系ポリケトンポリマー(b) 1次元バンド構造、矢印は Lowest unoccupied crystal orbital

[結果と考察] 分子1を還元後、凍結し ESR 測定を行なうと複雑なスペクトルが得られた。そこでサンプルに含まれているスピン種のスピン量子数を決定するために2次元電子スピンニューテーション法を適用した。得られたニューテーション周波数は、**a**: 11.00 MHz (電子スピンのラーモア周波数), **b**: 19.82 MHz, **c**: 22.76 MHz, **d**: 27.66 MHzであった。電子スピンのラーモア周波数 ω_1 と微細構造定数 ω_d が $\omega_d \gg \omega_1$ のとき、ニューテーション周波数 ω_n と S, M_s の関係は一次近似において

$$\omega_n = \sqrt{S(S+1) - M_s(M_s-1)} \times \omega_1$$

であるので、この式を用いた解析の結果、サンプル内には四重項種、五重項種が存在していることがわかった。この情報をもとに ESR スペクトルのスペクトルシミュレーションをおこないスピンハミルトニアンパラメータを抽出した。スピンハミルトニアンパラメータとスペクトル強度の重み(weight)は、 $S=2, g=2.001, |D|/hc=0.00585 \text{ cm}^{-1}, |E|/hc<0.0002 \text{ cm}^{-1}, \text{weight}= 1$; $S=3/2, g=2.001, |D|/hc=0.0066 \text{ cm}^{-1}, |E|/hc<0.0002 \text{ cm}^{-1}, \text{weight}= 3.1$; $S=1, g=2.001, |D|/hc=0.0115 \text{ cm}^{-1}, |E|/hc<0.0002 \text{ cm}^{-1}, \text{weight}= 0.25$; $S=1, g=2.001, |D|/hc=0.0090 \text{ cm}^{-1}, |E|/hc<0.0002 \text{ cm}^{-1}, \text{weight}= 0.21$ であった。これらのスピン種の五重項種はジアニオン三重項分子 2 分子、四重項種はジアニオン三重項分子とモノアニオン二重項分子、三重項種はモノアニオン二重項分子 2 分子が強磁性的に相互作用した分子クラスターである。これらの多価アニオン高スピン分子クラスターの最適化構造を量子化学計算により求めた(図2)。三重項クラスターに関しては Bench 型構造、四重項クラスターは Cross 型で分子間の二面角は約 70 度であった。五重項クラスターは Cross 型で分子間の二面角は約 90 度であった。これらの構造を仮定し、分子内ジアニオン三重項状態の D テンソルと点双極子近似計算による分子間の磁気双極子相互作用テンソルをもちいて四重項種、五重項種の D テンソルを現象論的アプローチにより解析すると、実測の四重項、五重項種の D 値を合理的に説明することができたので溶液中で多価アニオン高スピン分子クラスターの構造は図2のような構造をとっていると結論した。多価アニオン高スピン分子クラスターは、「多スピンと多電荷共存」系として興味もれるので、量子化学計算によりスピン密度、電荷密度を計算した。いずれの高スピンクラスターもスピン密度分布はほぼ交互スピン分極構造を維持していた。一方、電荷密度分布とのモードの違いがみられた。詳細は当日報告する。

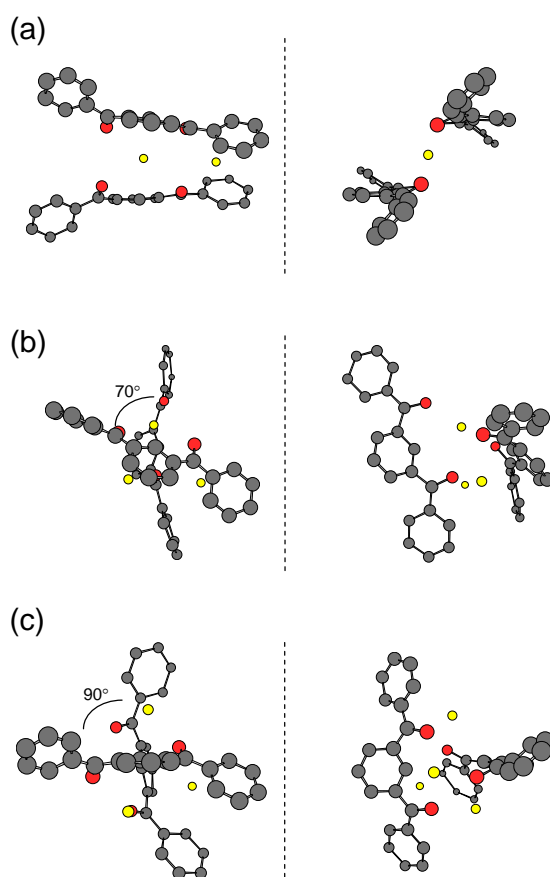


図2、多価アニオン高スピン分子クラスターの量子化学計算 (Gaussian03(UB3LYP/3-21G)) による最適化構造(a) ジアニオン三重項分子クラスター(b) トリアニオン四重項分子クラスター(c) テトラアニオン五重項分子クラスター