

アザカリックス[n]アレーンにおける スピン非局在化二重項状態と基底三重項状態

(京大院人間環境) ○石橋孝一・津江広人・酒井尚子・内田幸明・時田 智・
松井一祐・山内 淳・田村 類

カリックスアレーンとはフェノールおよびメチレン鎖を構成単位とする $[1_n]$ メタシクロファン型化合物の総称である。この分子はメタ置換によるスピン整列および分子構造の固定のため、架橋部位にラジカルが導入されれば、基底高スピン状態として存在することが期待される。実際、炭素原子架橋カリックスアレーン骨格にラジカルあるいはカルベンを導入した分子は基底高スピン状態で存在していることが報告されている¹。

これまでに我々はカリックスアレーンの炭素架橋部位を窒素原子に置換したアザカリックス[4]アレーン **1** を合成し、そのコンホメーションが、結晶・溶液中いずれにおいても、1,3-alternateであることを報告してきた²。導入した窒素原子は炭素原子よりも安定なスピンソースとなることが期待されるため、化合物 **1** のポリラジカル種は有機機能性材料の骨格として非常に興味深い。そこで本研究では、有機磁性材料の開発に向けた基盤を築くことを目的とし、同分子の電気化学的特性およびその酸化種の構造について検討したので、以下報告する³。

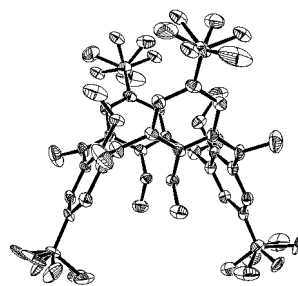
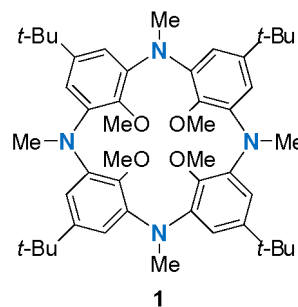


Fig 1. ORTEP drawing of **1**.

まず、化合物 **1** の酸化挙動についてサイクリックボルタンメトリー法を用いて検討した。図 1(b) に示したように化合物 **1** は二電子酸化過程まで可逆であった。一方、比較化合物として用いた鎖状化合物 **2, 3, 4** については、いずれにおいても、一電子目までは可逆であったものの、二電子目の酸化過程は不可逆であった (図 1(a))。これらの酸化挙動の違いは、鎖状構造と環状構造の立体的込み具合に起因したものと考えられる。

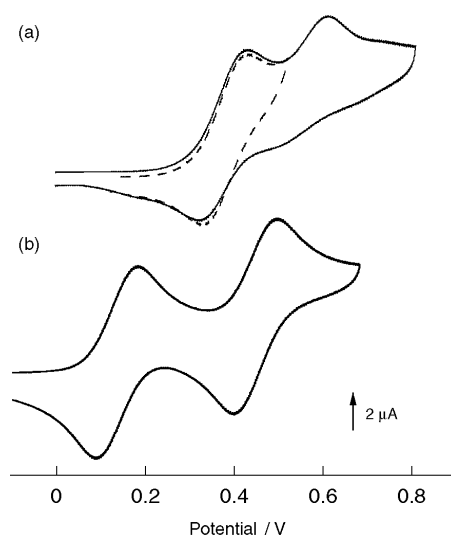
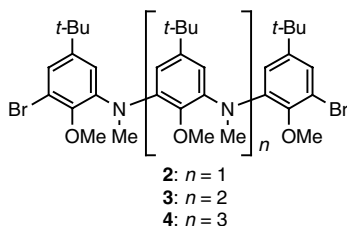


Fig 2. Cyclic voltammograms (vs Fc/Fc^+) of (a) **3** and (b) **1** measured at 298 K in CH_2Cl_2 containing 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$.

次に、EPR 法により酸化種の構造について検討をおこなった。図 2 に電解 EPR 法を用いて測定したモノカチオンラジカル 1^+ の EPR スペクトルを示す。理論計算に基づくシミュレーション解析をおこなったところ、モノカチオンラジカルは、分子全体にスピンの非局在化していることが明らかとなった。

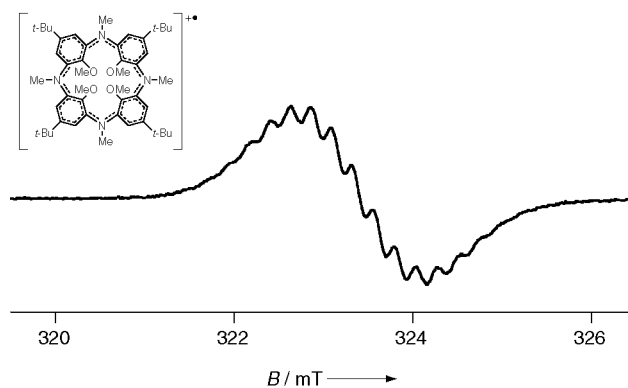


Fig 3. EPR spectrum of 1^+ observed at 223 K in CH_2Cl_2 containing 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$.

ジカチオンラジカル 1^{2+} については三重項状態に起因する微細構造ならびに禁制遷移が観測されたことから、生成したビラジカルは三重項状態で存在していることが示された。観測されたビラジカルが基底三重項であるか励起三重項状態であるかを決定するため、100 K から 4.5 K までの範囲で禁制遷移強度の温度依存性について検討をおこなったところ、この範囲で強度の減少は観測されなかった。このことは、当初予測された通り、ビラジカルの三重項状態は基底状態であることを示している。

本講演では、実験結果の詳細について報告するとともに、ラジカル種の安定性と分子構造との関係について考察する。また、その際には、現在合成中の環状六量体の結果についても併せて報告する予定である。

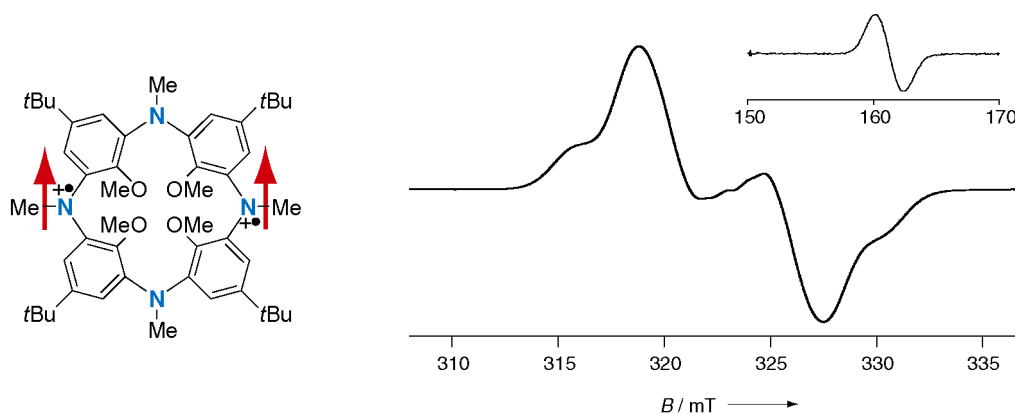


Fig 4. EPR spectrum of dication radical 1^{2+} observed at 100 K in the CH_2Cl_2 glass containing 10% (v/v) trifluoroacetic acid. Inset: the half-field resonance for the forbidden transition ($\Delta M_s = \pm 2$).

- [1] (a) A. Rajca, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2005**, *40*, 153; (b) K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5550.
- [2] H. Tsue, K. Ishibashi, H. Takahashi, R. Tamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2165.
- [3] K. Ishibashi, H. Tsue, N. Sakai, Y. Uchida, S. Tokita, K. Matsui, J. Yamauchi, R. Tamura, *submitted*.