

3P043

クラウンエーテル置換ニトロキシドラジカル 分子構造と磁気的パラメータの相関

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

【序】

クラウンエーテルは、超分子化学の代表的な物質であり、アルカリ金属を包接する能力が相関移動触媒などの応用として利用されている。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]。この変化を、電子スピンをプローブとしてモニターするモデル系として、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルの2つのベンゼン環にニトロニルニトロキシドを1つずつ導入したビラジカル**1**を設計・合成した(図1)。包接金属の違いをスピン間距離や交換相互作用の変化から認識することができれば、金属イオンセンサーとしての応用が期待できる。ビラジカル**1**の金属包接時の構造は、X線結晶構造解析から既に得ており、屈曲構造をとることがわかっている(図1b)。また、ビラジカル**1**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**2**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。置換したラジカル間に働く磁気相互作用を磁化率測定、cw-ESRおよびpulsed-ESR法により決定し、超分子構造の変化と磁気相互作用との相関を調べた。

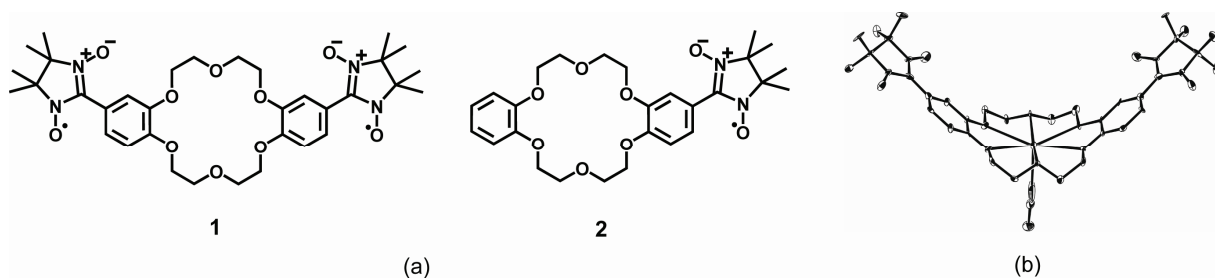


図1. (a)クラウンエーテル置換ニトロニルニトロキシド誘導体**1**と**2**. (b)**1**とKNCSからなる錯体のX線結晶構造。

【ビラジカル**1**の分子内交換相互作用】

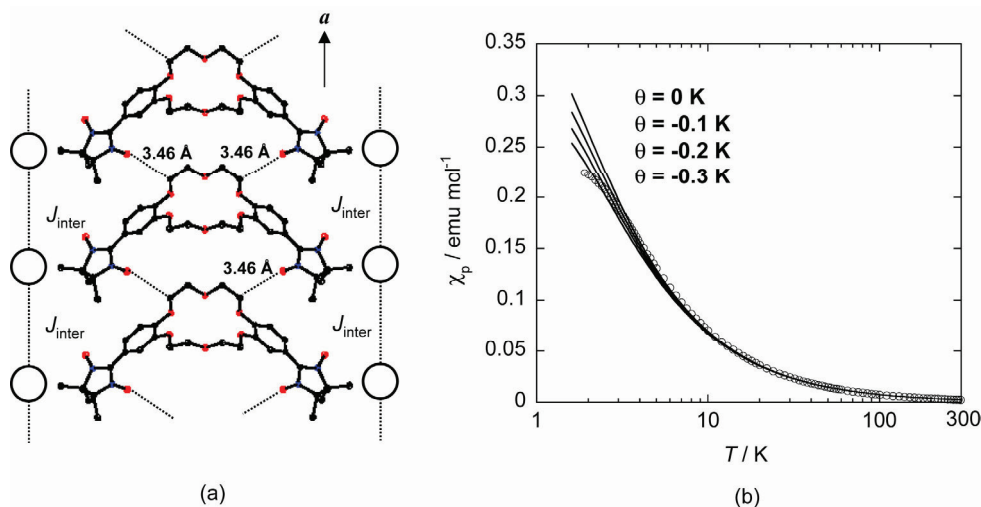


図2. (a)**1**の1次元鎖構造. (b)**1**の固体の磁化率. 実線は1次元鎖モデル(平均場 θ を含む)の計算値を表す。

ビラジカル**1**の分子内交換相互作用の大きさを評価するために、固体の磁化率を測定した。**1**のX線結晶構造解析から、ニトロニルニトロキシドラジカルの酸素原子が、クラウンエーテルの炭素原子に近接し、結晶の a 軸に沿って、磁気1次元鎖を構築している。磁気相互作用に係わるクラウンエーテル部の炭素原子にスピン密度が分布していることは、別途測定した**2**のENDOR/TRIPLE測定から確認している。磁化率の解析の結果、1次元鎖に沿った分子間相互作用 J_{inter} と鎖間相互作用の目安になる平均場 θ はそれぞれ $J_{\text{inter}} = -0.6 \text{ K}$, $\theta = -0.15 \text{ K}$ であることが分かった。この結果から、ビラジカル分子内の交換相互作用 $|J|$ は、 0.15 K 以下であると考えられる。また、**1**の溶液ESRスペクトルは、ほぼモノラジカルと同じ超微細分裂パターンを示し、スペクトルシミュレーションとの比較から、 $|J|$ は長微細結合定数 A よりも十分に小さい(弱結合極限： $|J| < 0.01|A| \sim 0.0075 \text{ mT} \sim 0.01 \text{ mK}$)がわかった。

【スピン間距離 r の評価】

上述の実験結果から、ビラジカル**1**は、分子内交換相互作用が十分に弱いため、磁気双極子相互作用をモニターし、スピン間距離を見積もるための良いモデル系となることが分かった。Cw-および、pulsed-ESR法により、ビラジカル内のスピン間距離 r を評価した。図3に、金属非包摂状態におけるビラジカル体**1**と同骨格を有するモノラジカル体**2**の凍結溶液ESRスペクトルを示す。2つのスペクトルは、温度・濃度・溶媒を同条件に揃えて測定したものである。**1**のスペクトルの、 g テンソルと A テンソルを反映した異方的構造は、モノラジカルのものと同様であるが、モノラジカル**2**のスペクトルに比べて広幅化している。この広幅化を、ビラジカル内に働く2スピン間の磁気双極子相互作用の効果のみによると仮定し、Gaussian関数を用いたフーリエデコンボリューション法[3]により、スピン間距離 r を決定した。金属非包摂時の**1**のスピン間距離 r は、 $16.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$ と見積もった。この値は、分子モデルにより平面構造を仮定した際の、ニトロニルニトロキシド中心炭素間距離 15.8 \AA に近い値を示した。一方、pulsed-ELDOR法では、スピン間距離は 15.9 \AA と見積もられた。現在、アルカリ金属を包摂した状態のESRの測定を行っている。当日は、クラウンエーテルの金属包摂・非包摂の変化に伴う、溶液中の超分子構造の変化を議論する。

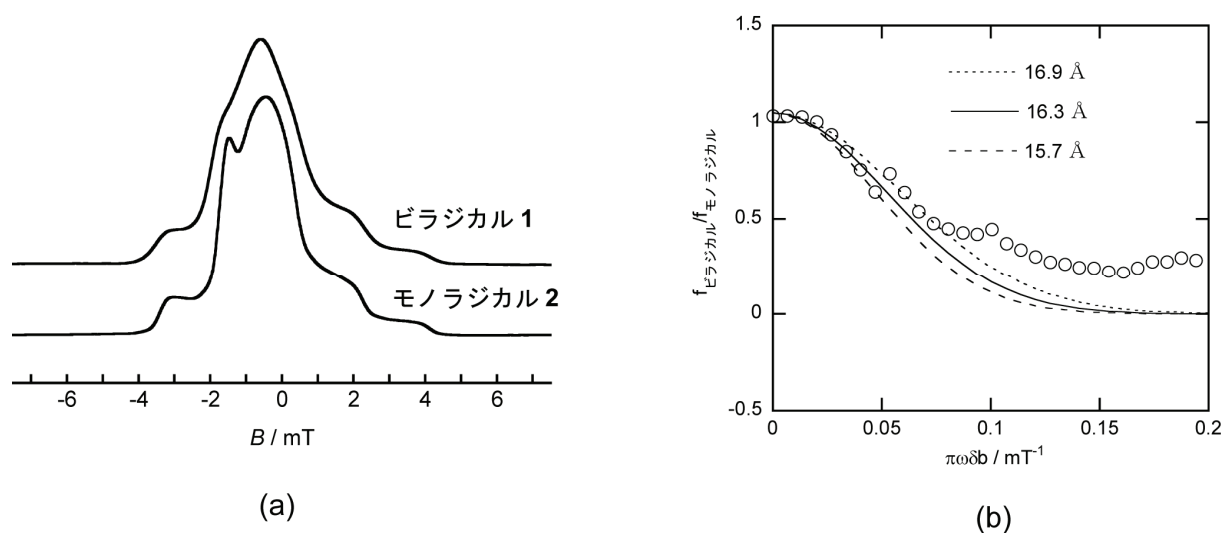


図3 (a) 同条件(130 K, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, トルエン溶液)で測定した**1**と**2**の凍結溶液ESRスペクトル。(b) フーリエ変換したスペクトルの強度比。

[1] I, T. -P.; Gruenwald, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2879-2884.

[2] Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 386-391.

[3] Xiao, W.; Shin, Y. -K. In *Biological Magnetic Resonance*; Berliner L. J.; Eaton, S. S.; Eaton, G. R. (Eds.); KLUWER ACADEMIC / PLENUM: New York, 2000; Vol. 19, pp. 249-276.