

サリチリデンアミノピリジン誘導体を軸配位子としたコバルト  
錯体の結晶構造とフォトクロミック反応性

(東工大院理工) ○関根あき子、伊奈沙也佳、上本紘平、植草秀裕

【序】フォトクロミック化合物は、近年光記憶媒体などへの応用研究が行なわれて注目されており、その物性とメカニズムに興味を持たれている。よく知られているフォトクロミック化合物の1つであるサリチリデンアニリン誘導体は、紫外光の照射により固体状態で黄色から赤橙色へのフォトクロミズムを示す。我々はこれまでに、サリチリデンアニリン誘導体結晶のフォトクロミック反応の要因や寿命の違いを3次元構造から直接明らかにしてきた。そこで、さらに本研究では、フォトクロミック化合物単体では困難であった反応性や反応速度の制御を、結晶中に共存させたコバロキシム錯体の結晶相反応により構造的に制御することを目指している。今回、フォトクロミック化合物としてサリチリデンアミノピリジン誘導体を取りあげ、結晶相光異性化反応をする $\beta$ -シアノエチルコバロキシム錯体に配位させた新規錯体を合成し、単結晶X線構造解析と光反応を行ったので、報告する。

【実験】( $\beta$ -cyanoethyl)(*N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-aminopyridine) cobaloxime を新規に合成し、ジエチルエーテルより再結晶して、溶媒を含まない結晶 **1** とジエチルエーテル溶媒を含む結晶 **2** の2種の擬似多形結晶を得た。両者について、 $-100^\circ\text{C}$ にて単結晶X線回折測定を行ない、3次元構造を決定した。また、紫外光を照射して紫外可視吸収スペクトルよりフォトクロミック反応性を調べ、可視光を照射して赤外吸収スペクトルより光異性化反応性を調べた。結晶 **1** について、フォトクロミック反応時における結晶環境を変化させるための異性化反応について可視光照射前後の単結晶X線結晶構造解析を行った。

【結果と考察】結晶 **1** は非対称単位中に1分子の錯体が存在しており、結晶 **2** には、非対称単位中に2分子の錯体及び溶媒であるジエチルエーテル1分子も含まれていた。結晶 **1** と結晶 **2** の結晶学データを Table1 に示す。

Table 1 Crystal data

	<b>1</b>	<b>2</b>
$a / \text{\AA}$	8.8424(5)	12.4914(18)
$b / \text{\AA}$	12.1719(6)	16.480(2)
$c / \text{\AA}$	16.6623(8)	19.481(2)
$\alpha / ^\circ$	109.0140(10)	69.184(2)
$\beta / ^\circ$	95.903(2)	89.726(3)
$\gamma / ^\circ$	103.593(2)	71.056(3)
$V / \text{\AA}^3$	1616.29(14)	3517.7(8)
空間群	P-1	P-1
Z	2	4
R	0.0550	0.0682

単体の *N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-aminopyridine(SAP)では二面角が  $41.8^\circ$  であるのに対し、今回の単結晶X線構造解析の結果、結晶 **1** ではコバルトに配位している SAP 部分の二面角は  $87.7^\circ$  と大きくなっているのが特徴的であり、フォトクロミズムを起こしやすいことが期待される。

一方、結晶 **2** では、SAP 部分の二面角は、 $37.8^\circ$  (分子A) と  $58.8^\circ$  (分子B) であった。また、分子Aは、配位している SAP の置換基である2つの *t*-ブチル基のうちの1つが乱れており、分子Bは、コバルトと結合している  $\beta$ -シアノエチル基が乱れていることが分かった (Fig. 1)。両者は、結晶内で隣接しており、この乱れの原因は結晶中での自由空間が大きいことに起因すると考えられる。Fig. 2 に **1** の結晶構造図を示す。

結晶 **1** について、光反応性を調べたところ、紫外光照射により錯体 **1** の色変化及びスペクトル変化が認められ、SAP 部分がフォトクロミズムを起こすことが示唆された。また、この錯体は、可視光照射によりコバルトに結合しているシアノエチル基の光異性化反応も進行することも IR スペクトル変化から明らかになった。さらに、光異性化後の結晶に紫外光を照射することにより引き続きフォトクロミズムも示すことが観測された。また、今回の新規錯体 **1** では、SAP 単体よりも熱退色速度が速いことが観測され、これは結晶中で SAP 部位が動きやすい環境になったためであると考えられる。

- 1) K. Johmoto et al., *Bull Chem. Soc. Jpn*, **82(1)**, 50-58 (2009).

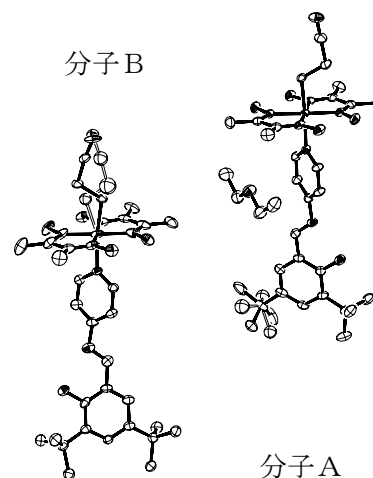


Fig.1 **2** の分子構造

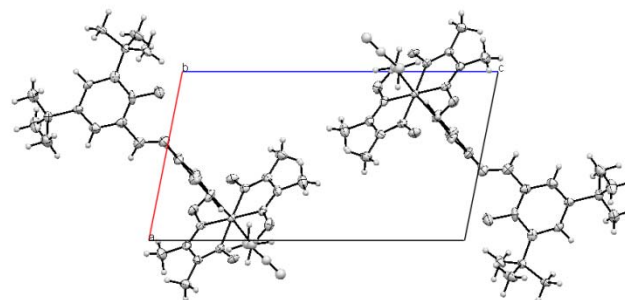


Fig.2 **1** の結晶構造

## 1C13

### プルシアンブルー類似体の K イオン脱離過程における電子状態・磁性変化

(<sup>1</sup>産総研・<sup>2</sup>東大院新領域・<sup>3</sup>東大院総合) ○大久保将史<sup>1</sup>、朝倉大輔<sup>1</sup>、工藤徹一<sup>1</sup>、周豪慎<sup>1</sup>、池戸一道<sup>2</sup>、溝川貴司<sup>2</sup>、岡澤厚<sup>3</sup>、小島憲道<sup>3</sup>

#### 【序】

近年、地球温暖化、及び、化石燃料資源の枯渇が盛んに論じられ、特に、電気自動車の実用化は非常に重要な社会ニーズとなっている。電気自動車・ハイブリッド自動車を開発するにあたり、最も重要になるコンポーネントは電力貯蔵を担う2次電池であると考えられる。

現在使用される正極材料は、リチウムイオンを含む遷移金属酸化物( $\text{LiM}_x\text{O}_y$ ,  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ , etc.)であるが、レアメタルの価格高騰に伴い、近年は安価な Fe を使用した  $\text{LiFePO}_4$  の Li 脱挿入反応 (150 mAh/g 程度) が実用化を視野に大いに注目されている。従って、有機配位子を利用した有機・無機複合錯体が 200 mAh/g 程度を与える場合、同様の実用化への可能性があり、新規なアルカリ金属イオン脱挿入可能な集積型錯体を開発・探索することは極めて有意義な研究課題である[1]。

一方、分子磁性体の観点から電気化学的アルカリ金属イオン脱挿入反応を考えると、アルカリ金属イオンに伴う電子の脱挿入は、電子状態、及び、磁性の制御が可能であることを意味している。本研究では、イオン脱挿入が可能である古典的集積型分子磁性体のプルシアンブルー類似体に着目し、モデル物質として  $\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  における、電気化学的イオン脱離に伴う電子状態・磁性の変化を詳細に解析する。

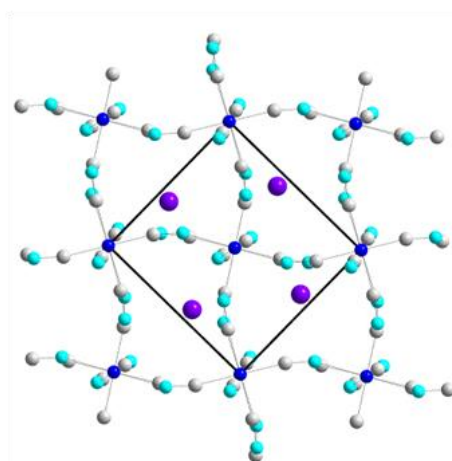


図1  $\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  の構造図

#### 【実験】

$\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  の合成は、水溶液中での沈殿法により行った[2]。得られた試料は、元素分析、ICP 分析、粉末 X 線回折、IR スペクトル、Raman スペクトルにより同定を行った。電気化学 K イオン脱離反応は3極式ガラスセルにおいて、 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$  を電解液として用いることで行った。参照電極、対電極には金属リチウムを使用し、作用極には、PBA/AB/PTFE を重量比 75:20:5 で混合、ペースト化したものを使用した。K イオン脱離反応は、Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)により行い、物質中のイオン濃度が均一な平衡状態を得た。

電子状態の測定は、全電子収量の Mn  $L_{2,3}$  吸収端 X 線吸収分光 (XAS) を KEK-PF の BL-7A, 11A にて行った。また、Mn 2p, K 2p, K 2s 内殻の X 線光電子分光 (XPS,  $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) を行っ

た。磁気測定は、Quantum-Design MPMS-5 SQUID 磁束計により行った。

## 【結果と考察】

水溶液中の沈殿法により得られた試料は、粉末 X 線回折実験、元素分析、ICP 分析により、 $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  単相 (単斜晶系,  $P2_1/n$ ,  $a=10.170(7) \text{ \AA}$ ,  $b=7.338(6) \text{ \AA}$ ,  $c=6.993(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta=89.90(1)^\circ$ ,  $V=525.5(8) \text{ \AA}^3$ ) であることが分かった。磁気測定により、 $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  は  $T_c = 43 \text{ K}$  でフェリ磁性に転移し、ワイス定数 $\Theta$ は $-45 \text{ K}$ であった。

$K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  について、 $K^+$ 脱離反応の平衡電位曲線を GITT により測定したところ、 $Li/Li^+$ に対して  $1.85 > x > 1.1$  の組成領域で  $3.0 \text{ V}$ 、 $1.1 > x > 0$  の組成領域で  $3.7 \text{ V}$  の  $K^+$ 脱離反応電位を示した。また、XPS 測定により、 $K^+$ が実際にホストから脱離していることも確認された。更に、Ex-situ 粉末 X 線回折測定で  $K^+$ 脱離反応中の構造解析を行った結果、 $1.85 > x > 1.1$  の組成領域では単斜晶と立方晶の回折パターンが観測され、 $K_{1.85-\alpha}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  と  $K_{1.1+\beta}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  の 2 相共存状態で  $K^+$ 脱離反応が進行することが分かった。一方、 $1.1 > x > 0$  の組成領域では、立方晶のみの回折パターンが観測され、 $K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  の固溶体で  $K^+$ 脱離反応が進行することが分かった。

電気化学的  $K$  イオン脱離に伴う電子状態、磁性の変化を調べるために、固溶体単相で得られる  $x = 1.1 \sim 0$  の組成領域の各試料について磁気測定、及び、XAS 測定を行った。その結果、 $x = 1.1$  の試料においては、フェリ磁性転移温度が  $T_c = 35 \text{ K}$  に低下し、更に  $K^+$ 脱離を行った  $x = 0$  の試料においては、 $T_c = 45 \text{ K}$  に上昇する複雑な磁性変化を示すことが分かった。

発表当日は、XAS の結果を含めた電子状態、磁性の詳細な解析結果を示し、本物質系を 2 次電池用電極物質として活用することの利点、問題点等についても議論する。

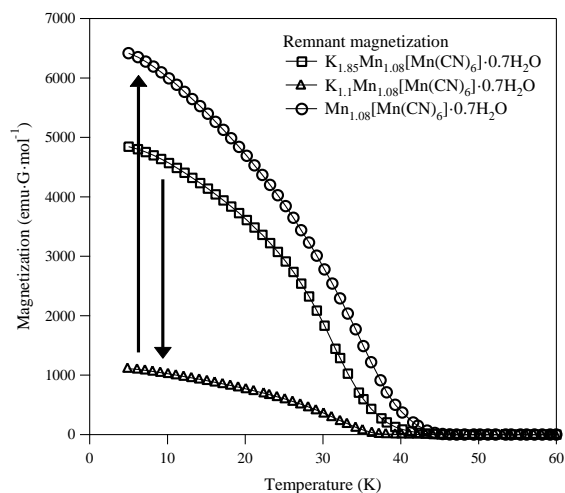


図 2  $K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$  ( $x = 1.85, 1.1, 0$ )における残留磁化の温度依存性

## 参考文献

- [1] G. Ferey & J.-M. Tarascon, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3259 (2007), *Chem. Mater.*, **21**, 1602 (2009).
- [2] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.*, (1994) **33**, 5165., J.-H. Her, *et al.*, *Inorg. Chem.*, (2010) **49**, 1524.

## 謝辞

本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の一環として行われました。関係各位に深く感謝致します。

多孔性配位高分子  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  における

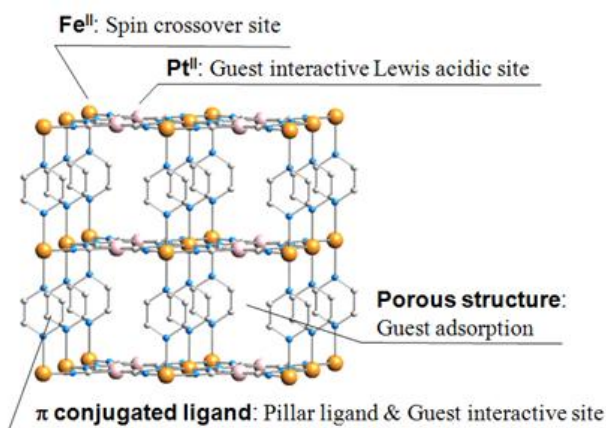
## ヨウ素移動とスピン状態の自在制御

(京大院工・九大院理・JST/ERATO・京大 iCeMS・理研・Valencia Univ.)

○大谷亮・米田宏・大場正昭・古川修平・堀毛奈央・Ana B. Gaspar・Jose A. Real・北川進

## 【緒言】

規則的細孔構造を有する多孔性配位高分子は、その高い設計性や構造柔軟性などの特徴を活かして、特異な吸着挙動、気体の分離、触媒反応といった機能について盛んに研究されている。我々のグループは、骨格構造の構成要素である金属イオンにスピncrossover現象を起こす  $\text{Fe}^{\text{II}}$  のイオンを組み込んだ多孔性配位高分子  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (**1**; pz = ピラジン) を用いて、ゲスト分子によるスピン状態の可逆的な変換に成功した (Fig.1)<sup>[1]</sup>。化合物 **1** は、室温付近において約 25 K のヒステリシスを伴ったスピン転移を示した ( $T_{1/2}^{\uparrow} = 309 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}^{\downarrow} = 285 \text{ K}$ )。このヒステリシス領域において、ベンゼンなどの溶媒分子を吸着させると高スピン (HS) 状態が安定化されるが、 $\text{CS}_2$  を吸着させた場合は、熱力学的に不利な低スピン (LS) 状態が安定化されることが分かった。単結晶構造解析と理論計算からホスト-ゲスト相互作用とスピン状態の相関について検討したところ、**1** の構造には (1) ピラー配位子であるピラジンの間と、(2) オープンメタルサイト (OMS) として機能する白金の間、の2つの相互作用部位が存在し、 $\text{CS}_2$  とこの両方の部位の間には van der Waals 相互作用が働いており、LS 状態の安定化には OMS との相互作用が重要であることが分かった。

Fig. 1 多孔性配位高分子 **1** の構造

本研究では、骨格中に存在する OMS をより有効に利用するために、白金と強い相互作用が期待できるハロゲン分子のうち、ヨウ素をゲストとして骨格内に導入することで、スピン転移温度の制御を検討した。更に、その過程で見つかったスピン転移に起因したヨウ素の移動現象について考察した。

## 【結果と考察】

嫌気条件下で、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  とピラジンを含む水溶液に  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{I}_2$  の MeOH 溶液を混合・静置することで  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})]\}$  (**1**⇌**I**) の単結晶を得た。単結晶構造解析から、ヨウ素は Pt に酸化的に付加しており、骨格中には  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  と  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{CN})_4]^{2-}$  が 1:1 で存在していることが分かった (Fig.2)。この  $\text{Pt}^{\text{II}}$  と  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  の存在は、XPS からも確認した。Fe : Pt : I の比率は、蛍光 X 線分析、TGA および元素分析より確認した。SQUID を用いた磁化率の温度依存性の測定から、**1**⇌**I** は室温で LS 状態が安定化さ

れており、スピン転移温度 ( $T_{1/2\uparrow} = 398 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\downarrow} = 383 \text{ K}$ ) が **1** と比べて約 100 K 上昇していることが分かった(Fig.3) [2]。

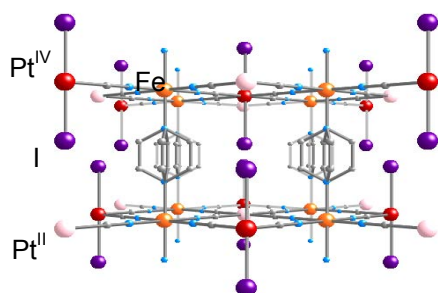


Fig.2 錯体 **1-I** の構造

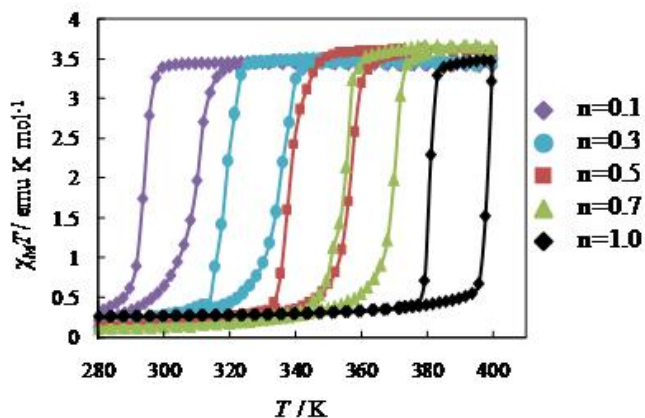


Fig.3  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{III/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  のスピン転移挙動

更に、**1-I** と **1** を固相状態で混合して DSC を測定すると、1 回目のスキャンで観測された **1-I** と **1** のスピン転移に対応するピークが、2回目では消失して異なる温度に1つのピークが出現することが分かり、**1-I** のヨウ素が **1** に移動・拡散して均一な化合物となることが示唆された。この現象について、DSC、温度可変顕微ラマンスペクトル測定を用いて詳細に検討したところ、(1) ヨウ素が **1-I** と **1** の粒子界面を通して移動している、(2) ヨウ素の移動は **1-I** が HS 状態へとスピン転移することで始まる、ことが明らかになった。また、このヨウ素の状態についての知見を得るために、ヨウ素メスbauer測定を検討している。

次に、**1-I** のヨウ素含有量の制御を検討した。合成段階でヨウ素添加量を調整する方法では、その制御は困難であった。上記のヨウ素の移動・拡散現象を利用して、**1-I** と **1** の比率を変えて混合し、420 K で加熱処理すると、ヨウ素の割合が精密に制御された  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  ( $n = 0.0 \sim 1.0$ ) が得られた。Fig.3 に示すように、これらの化合物は、いずれも **1** と同様のヒステリシスを有するスピン転移を示した。このスピン転移温度をヨウ素含有量  $n$  に対してプロットすると、Fig.4 に示す直線的な相関が見出され、 $T_{1/2\uparrow}$  を 300 – 400 K の範囲で自在に制御することに成功した。

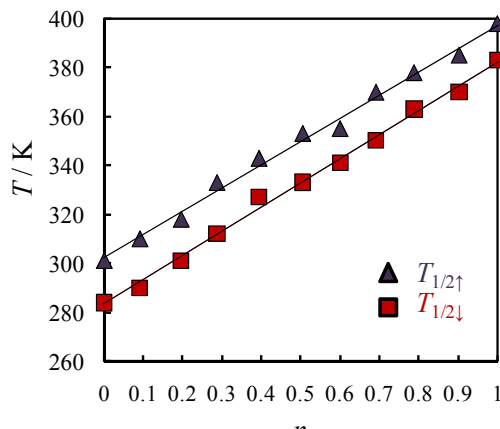


Fig.4  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{III/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  のスピン転移温度とヨウ素含有量  $n$  の相関

## References

- [1] M.Ohba, J.A.Real, S.Kitagawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4767-4771.  
 [2] M.Ohba, J.A.Real, S.Kitagawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8944-8947.



## 速いスピン平衡を有する集積型金属錯体 $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3](\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S})$

### における特異な磁気相転移

(東大院総合文化) ○影澤幸一、岡澤 厚、小島憲道

#### 【緒言】

物性化学の分野において、光物性、伝導性、磁性などの異なる機能を同時に併せ持つ、多重機能性の発現を目的とした研究開発が盛んに行われている。中でも集積型金属錯体は、金属イオン、配位子、対イオンの組み合わせを変えることで、様々な多重機能性の発現が期待される。実際、ジチオオキサレート ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) を架橋配位子とした二次元集積型金属錯体において、スピンエントロピー駆動による電荷移動相転移と強磁性転移が共存する系が報告されている [1]。最近、我々は  $\text{dto}$  類似体であるモノチオオキサレート ( $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ ) で架橋された集積型金属錯体  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  を新規に合成し、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおいて高スピン状態 (HS) と低スピン状態 (LS) が速い時間で入れ替わるスピン平衡 (動的スピントロクロオーバー現象; 図 1 参照) が起きていることを明らかにした [2]。また、X-band ESR 分光と  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定から、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトのスピン平衡が  $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$  秒の時間尺度で起きていることがわかった。集積型金属錯体においてスピン平衡が確認されたのは、これが初めての報告例である。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  は  $\text{Zn}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が  $\text{mto}$  を介して交互に配置された二次元のハニカムネットワーク構造を有し、この  $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]_n$  の層と対カチオンの層が交互に積層した層状構造を形成している。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  と類似の骨格を有するオキサレート架橋集積型金属錯体は、構成要素の組み合わせによって伝導性や磁性などの機能を同時に付随させることができる [3]。同様に、 $\text{mto}$  架橋集積型金属錯体においても構成成分の選択の自由度を利用することができる。そのため、本系では速いスピン平衡を媒介とした協奏的多重機能性が発現すると考えられる。

そこで本研究では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $\text{Zn}^{\text{II}} (S = 0)$  を  $\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$  に置換した  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  に着目し、

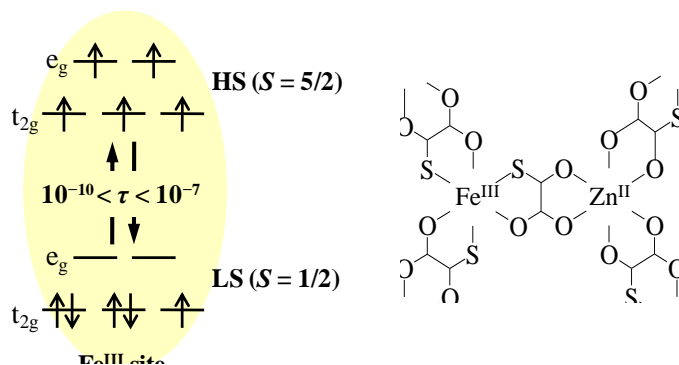


図 1 :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  における速いスピン平衡の概念図 [1]

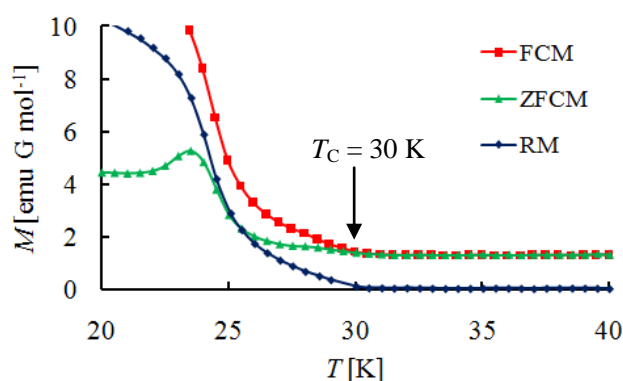


図 2 :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の磁化の温度依存性

構成要素の組み合わせによって伝導性や磁性などの機能を同時に付随させることができる [3]。同様に、 $\text{mto}$  架橋集積型金属錯体においても構成成分の選択の自由度を利用することができる。そのため、本系では速いスピン平衡を媒介とした協奏的多重機能性が発現すると考えられる。

そこで本研究では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $\text{Zn}^{\text{II}} (S = 0)$  を  $\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$  に置換した  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  に着目し、

合成を試みた。 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  類似構造を有する  $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$  が低温 ( $T_C = 25$  K) で磁気相転移を示すことから [4]、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  は  $Fe^{III}O_3S_3$  環境における速いスピン平衡と磁気秩序化の相乗効果がもたらす新たな物性の発現が期待される。

### 【結果】

粉末 X 線回折測定から、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  が  $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  と同様に二次元のハニカムネットワーク構造を形成していることを確認した。磁気測定から、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  は  $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]_{\infty}$  の面内で二次元のハイゼンベルグ型反強磁性相互作用が働いており、低温の磁化の結果から 30 K で磁気秩序化が起こることがわかった (図 2)。また、有効磁気モーメントの値から、 $Fe^{III}O_3S_3$  環境のスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の共存状態であることがわかった。さらに、常磁性相の  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトルにおいて 1 本のダブルットのみが観測されたことから、 $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  と同様にスピン平衡の時間尺度が  $10^{-7}$  秒よりも速いことが確認された。図 3 に磁気秩序化前後における  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトルを示す。磁化測定から 30 K 以下で磁気秩序化が起こることが確認されたにもかかわらず、 $^{57}Fe$  メスバウアースペクトルでは 22 K で初めて  $Fe^{III}$  の磁気秩序化が観測された。図 4 に示す  $G$ - $T$  相図の概念図のように、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  において、30 K では  $Fe$  スピンは速いスピン平衡によるフラストレーションのため長距離秩序が発生せず  $Mn$  スピンのみが整列し、22 K 以下で初めて  $Fe$  スピンが整列すると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Yu. Maeda, *Solid State Commun.*, **165**, 120 (2001).
- [2] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima. *Chem. Lett.*, **39**, 872 (2010).
- [3] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and V. Laukhin, *Nature*, **408**, 447 (2000).
- [4] C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling, and P. Day, *Inorg. Chem.*, **35**, 1201 (1996).

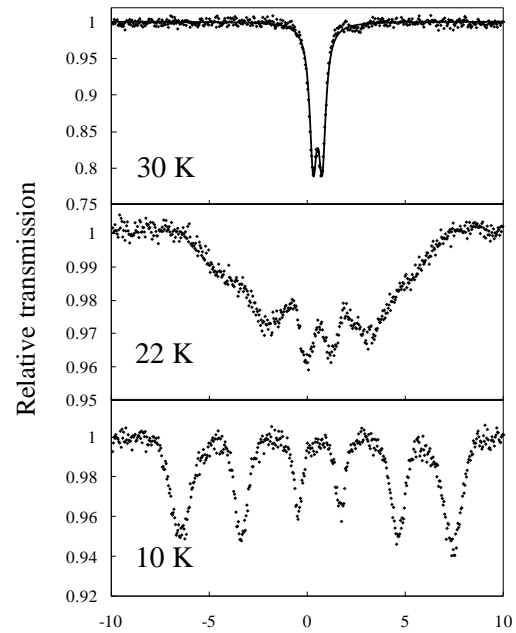


図 3 :  $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  の  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトル

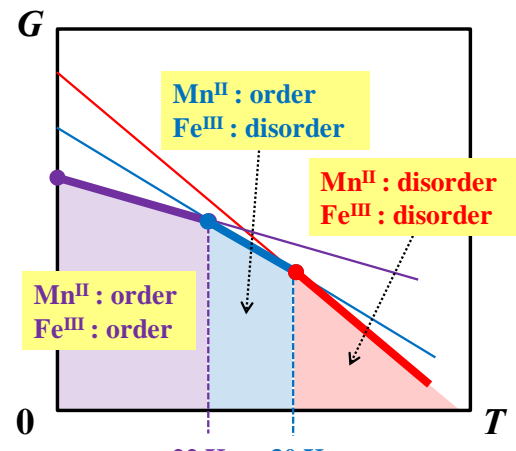


図 4 :  $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$  の  $G$ - $T$  相図の概念図とスピン状態



## 1C16 導電性単分子量子磁石の構造と性質

(東北大院理) 加藤 恵一, 久保 和也, 高石 慎也, 宮坂 等, 山下 正廣

【序】磁性と伝導性のハイブリット化合物には、常磁性超伝導体<sup>[1]</sup>、反強磁性超伝導体<sup>[2]</sup>、強磁性金属<sup>[3]</sup>などが合成され、さらには磁場誘起超伝導<sup>[4]</sup>といった分子性化合物が合成されている。最近では分子性化合物でも、 $\pi$ -d 相互作用や局在した有機ラジカルと伝導電子に起因する磁気抵抗効果が観測されるようになり<sup>[5]</sup>、分子の柔軟さや設計性などの特性を活かし成功を収めている。しかしながら伝導性を示す単分子量子磁石 (SMM) 化合物に関しては、世界中で多くの研究者が取り組んできたものの例外なく失敗してきた。ところが 2007 年、当研究室ではカチオン性 SMM とアニオン性分子性導体を静電的に集積化させるという全く新しいアプローチによって、世界初の導電性 SMM ハイブリット化合物の合成に成功した<sup>[6]</sup>。この化合物は 3 K 以下で SMM 挙動を示し室温で半導体的挙動を示すが、SMM 挙動の現れる低温領域では絶縁体となってしまう問題点があった。そこで我々はこの問題点を克服するために、SMM と伝導電子の相関を持たせるための新たな分子設計を行い、単一成分で導電性 SMM ハイブリット化合物の合成を目指した。

【結果と考察】SMM と伝導性の両方の性質を単一成分から引き出すために、ダブルデッカー型 Tb(III)-フタロシアニン錯体( $\text{TbPc}_2$ )に注目した。この分子は中性錯体  $[\text{TbPc}_2]^0$  のみならず、一価のアニオン錯体  $[\text{TbPc}_2]^-$  や一価のカチオン錯体  $[\text{TbPc}_2]^+$  もスピンの凍結が始まる温度が 50 K 付近から現れることが知られている<sup>[7]</sup>。これは酸化還元に伴う構造の剛直性と安定性を意味している。一方、伝導度に注目すると、ダブルデッカー型希土類フタロシアニン錯体  $\text{PrPc}_2$  を臭素で部分酸化すると一次元鎖構造を形成し、電気伝導特性は半導体的挙動を示すことが報告されている<sup>[8]</sup>。今回我々は、 $\text{TbPc}_2$  をハロゲンで部分酸化することで導電性 SMM ハイブリット化合物の合成を行った。電解酸化結晶法で静電的に分子を集積化することで、 $\text{TbPc}_2$  と Cl が交互に一次元鎖を形成することが単結晶 X 線結晶構造解析から明らかとなった (図 1)。

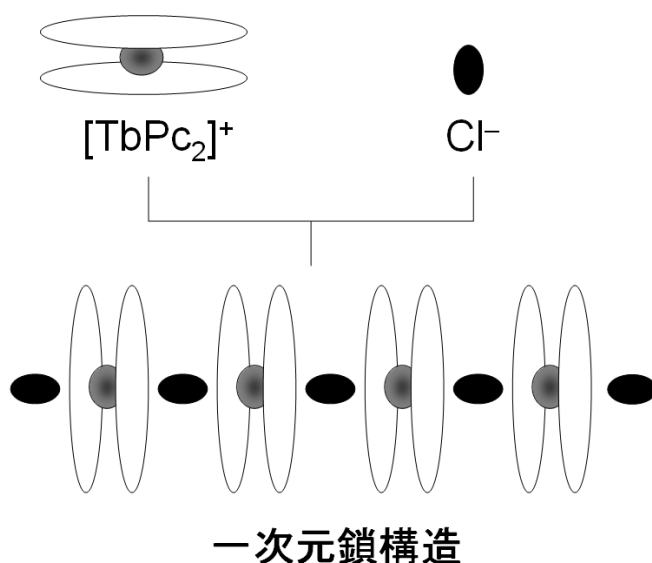


図 1. 電解酸化結晶法を用いた静電的相互作用によるユニット分子の集積化。

交流磁化率の温度変化は明確な周波数依存性を示し、スピン凍結は約 48 K から始まる。また、1.8 K でスピン凍結に伴う明確な磁気ヒステリシスを示した (図 2)。

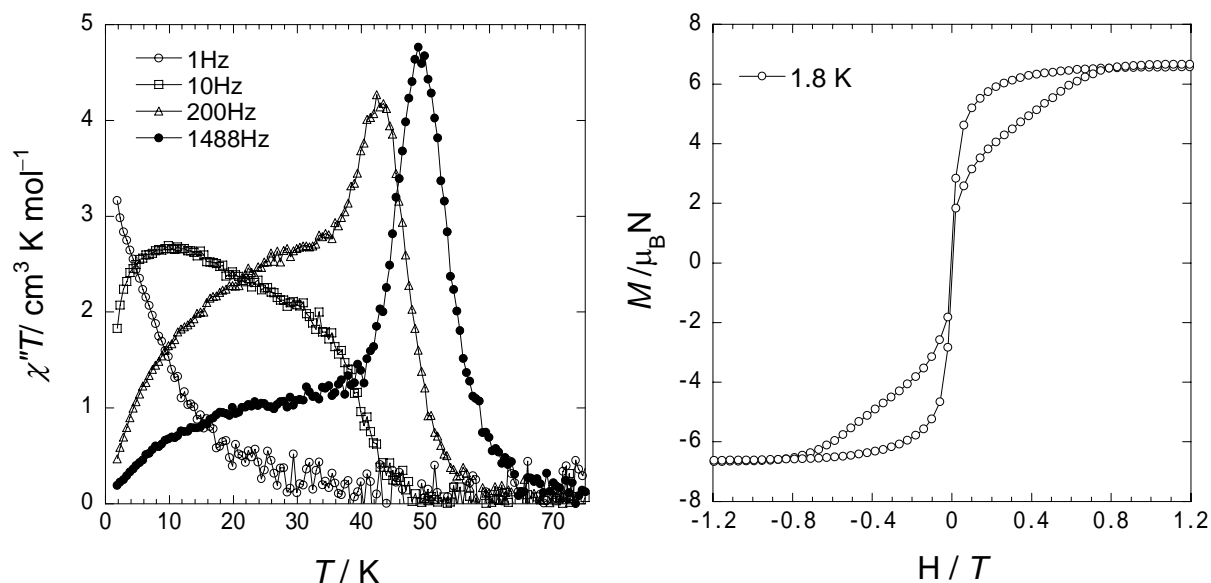


図 2. ac 磁化率測定 (右) と 1.8 K における  $M-H$  曲線 (左)。

更に、4 端子法で電気伝導度を測定したところ 2 K でも約  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  を示すことから、この分子が導電性 SMM 化合物であることが示唆される (図 3)。

当日は、分子構造、磁気、電気伝導特性について詳細に報告する。

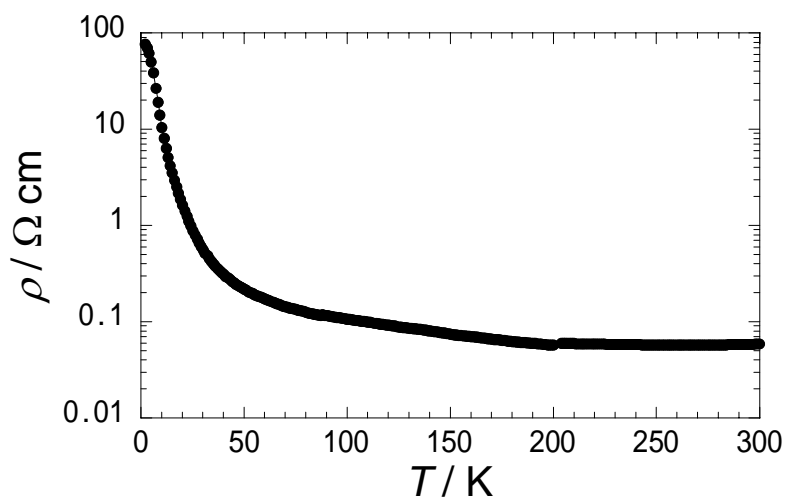


図 3. 電気伝導度測定。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kurmoo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209.
- [2] E. Ojima et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5581.
- [3] A. Alberola et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10774.
- [4] S. Uji et al, *Nature* **2001**, *410*, 908.
- [5] M. Matsushita et al, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195208.
- [6] H. Hiraga et al, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9661.
- [7] N. Ishikawa et al, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498.
- [8] G. Ostendorp et al, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 235.

## ランタノイドイオンと銅イオンを組み合わせた 単分子磁石における交換相互作用の解明

(電通大院先進理工<sup>1</sup>, 東大院総合<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>, 東北大 CINTS<sup>4</sup>)

○藤原 慶<sup>1</sup>, 渡邊 亮<sup>1</sup>, 岡澤 厚<sup>2</sup>, 田中 豪<sup>3</sup>, 吉居 俊輔<sup>4</sup>, 野尻 浩之<sup>3</sup>, 石田 尚行<sup>1</sup>

### 【序】

4f スピンを持つ Ln イオンは磁気モーメントが大きく異方性が強いイオンが多いため、保磁力の大きい単分子磁石を作るうえで有用であるが、Ln イオン間の交換相互作用は一般的に小さい。この弱点を克服するため、交換相互作用が一般的に大きい 3d スピンを持つ遷移金属イオンを導入し、4f-3d ヘテロ金属錯体とする試みが行われている。

しかし、Ln イオンは電子構造が複雑なため、磁性イオン間の交換相互作用の大きさを精度良く見積もる方法が従来にはなかった。そこで我々は、低温で基底状態の Ln イオンを Ising 模型で取扱い、磁化過程・ESR を解析することで精密に交換相互作用を見積もることを提案している。この方法は $[\text{Dy}_2\text{Cu}]$ <sup>1)</sup>、 $[\text{Dy}_2\text{Ni}]$ <sup>1,2)</sup>、 $[\text{Dy}_4\text{Cu}]$ <sup>3)</sup>、 $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ <sup>4)</sup>の研究で成功を取めている。本研究では交換相互作用が一種類であるため解析が容易になると考えられる五核錯体と二核錯体を合成し、ランタノイド金属を替えたことによる交換相互作用の値の変化を検討した。

### 【実験】

五核錯体については既知の $[\text{Gd}_4\text{Cu}]$ の合成法<sup>5)</sup>を参考にして、 $[\text{Ln}_4\text{Cu}]$ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd)を合成した。二核錯体については既知の $[\text{GdV}]$ の合成法を参考にして、 $[\text{LnCu}]$ (Ln = Nd, Sm)を合成した。結晶構造解析により、これらの構造は重希土類を用いた時の構造と同型であることを確認した。そして、高周波・高磁場 ESR 測定、低温におけるパルス磁化測定を行った。

### 【結果と考察】

次頁の図に示すように ESR 許容の遷移 $|\Delta m_s|=1$ を満たす  $\text{Cu}^{2+}$ 由来の ESR 吸収が  $g=2$  付近に現れている。周波数-磁場ダイアグラムの傾きから正確な  $g$  値を決定できる。 $\text{Cu}$  イオンのシグナルが検出されれば、その置かれている環境から交換相互作用を見積もることができる。具体的にいえば、交差磁場 ( $H_c$ ) が正の値を持つことは  $\text{Cu}$  イオンに Ln イオンからの負の分子場が加わっており、外部磁場を増加させることでその分子場を打ち消したものとして理解できる。

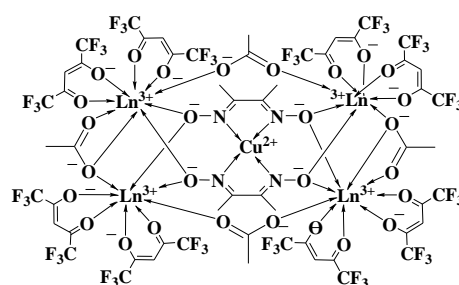


図.1 五核錯体の構造

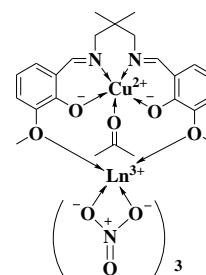


図.2 二核錯体の構造

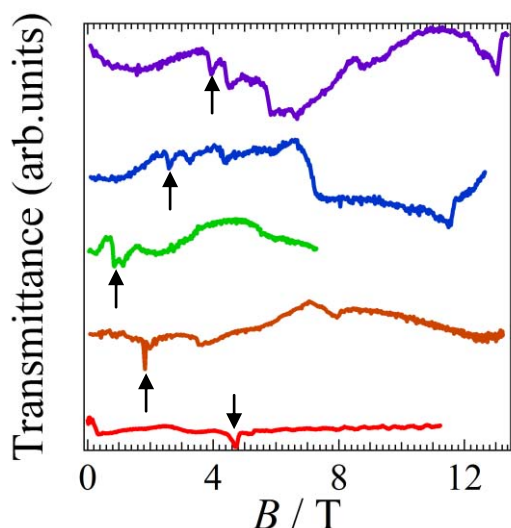


図.3 [Sm<sub>4</sub>Cu]の ESR 測定結果  
(上から 372.3, 329.9, 283.2,  
238.0, 135 GHz のデータ)

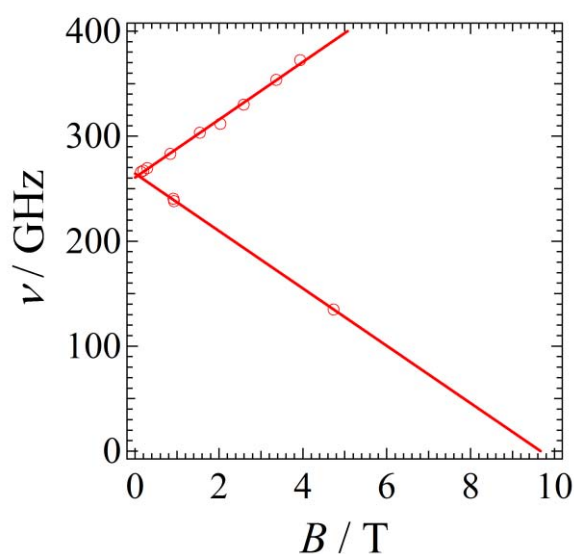


図.4 [Sm<sub>4</sub>Cu]における  $g=2$  付近  
の周波数磁場ダイアグラム

つまり、正の磁場切片は反強磁性的、負の磁場切片は強磁性的相互作用を意味する。この分子場の大きさから交換相互作用を次のハミルトニアンを用いて算出することができる。

五核錯体のハミルトニアン

$$\hat{H} = -J_{\text{Ln-Cu}}(\hat{J}_{\text{Ln1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln2}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln3}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{J}_{\text{Ln4}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + \mu_B H^z (g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln1}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln2}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln3}} + g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln4}} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}})$$

二核錯体のハミルトニアン

$$\hat{H} = -J_{\text{Ln-Cu}}(\hat{J}_{\text{Ln}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + \mu_B H^z (g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln}} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}})$$

周波数磁場ダイアグラムから [Sm<sub>4</sub>Cu] の場合  $g = 1.97(4)$ 、 $H_c = -9.5(3)\text{T}$  と求まり、相互作用  $J_{\text{Sm-Cu}}/k_B = 1.3(1)\text{K}$  と求めることができた。この結果は Ln-Cu 間が二原子架橋であることを考慮すると比較的大きな強磁性的相互作用であることがわかる。この結果は重希土類 [Ln<sub>4</sub>Cu] が反強磁性的カップリングを示したことと対照的である。当日は、二核錯体において今まで当研究室で研究されてきた重希土類のものとの比較もしていきたいと考えている。

#### 【文献】

- 1) F. Mori et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
- 2) A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9763; **2009**, *48*, 3292.
- 3) S. Ueki et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 263.
- 4) A. Okazawa et al. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3110; *Polyhedron* **2009**, *28*, 1808.
- 5) S. Ueki et al. *Syn. Met.* **2005**, *154*, 217.
- 6) J.-P. Costes et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2*, 362.

## 1C18

### TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 8 核キューブ型錯体の電子状態変換

(<sup>1</sup>筑波大院数物、<sup>2</sup>茨城大院理) ○三ツ元清孝<sup>1</sup>, 西川浩之<sup>2</sup>, 大塩寛紀<sup>1</sup>

【序】磁性と電気伝導性の共存する分子性物質に関する研究は、負の磁気抵抗効果や磁場誘起超伝導などの興味深い物性の発現が期待されるため盛んに研究されている。我々はこれまでにテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に直接金属イオンが配位した物質の開発を行っており、半導体挙動を示す部分酸化塩  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2](\text{PF}_6)$  (HsaeTTF = (4-(2-salicylidene iminoethylthio-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF))<sup>1</sup> や TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 Fe-Ni8 核錯体  $\{\text{Na} \subset [\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4]\}(\text{BF}_4)_2(\text{BPh}_4)$  (**1**, tp = trispyrazolylborate, 図 1)<sup>2</sup> について報告した。**1** は 8 つの遷移金属イオンを立方体の頂点にもつキューブ型錯体であり Fe イオンは 3 価/2 価の混合原子価状態であることをメスbauer測定より明らかにしている。今回、**1** の酸化還元プロファイルについて

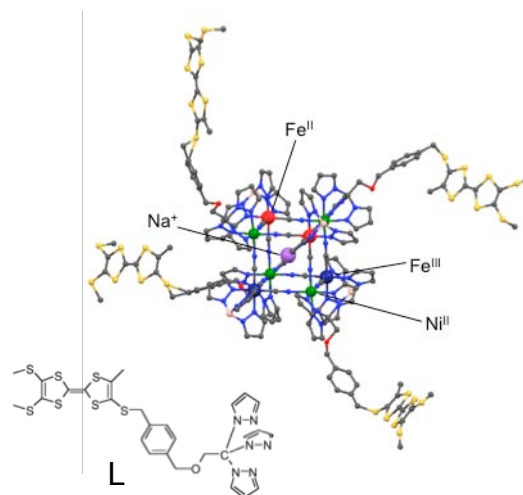


図 1. 配位子 L および **1** の結晶構造をもとにした分子モデル. コア構造: 結晶構造解析, TTF 部位: 分子モデル. Parameter: Cubic  $Pn3m$ ,  $a = 63.217(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 250560(120) \text{ \AA}^3$ ,  $R1 = 0.26$ .

より詳細に評価するために、電解紫外可視吸収スペクトルを測定した。また同様のキューブ骨格をもち、4 つの Fe イオンが 3 価である 8 核錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{pztp})_4(\text{L})_4](\text{PF}_6)_4$  (**2**, pztp = tetrakispyrazolylborate, 図 4) を新たに合成し、構造、電気化学ならびに **1** との磁性の比較を行った。

【結果と考察】 **1** の DPV (図 2) は酸化側・還元側にそれぞれ 2 つずつの電流ピークが観測される。1.2 V, -0.4 V vs. SCE におけるバルク電解より移動電子数を見積もると、酸化側で 10.1 電子、還元側で 1.67 電子であった。このことより、酸化側は 4 つの TTF および 2 つの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの酸化による 10 電子移動過程、還元側は 2 つの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの還元による 2 電子移動過程であると帰属される。また、**1** の近赤外領域の吸収スペクトルより 1200 nm 付近に  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  間の IVCT に対応するブロードな吸収帯 (remote IVCT) が観測され、電子カップリングの大きさから弱くカップルした

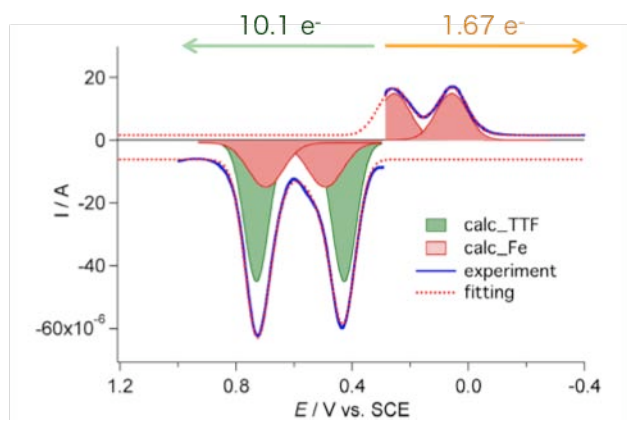


図 2. **1** の DPV とその解析およびバルク電解により見積もられた移動電子数

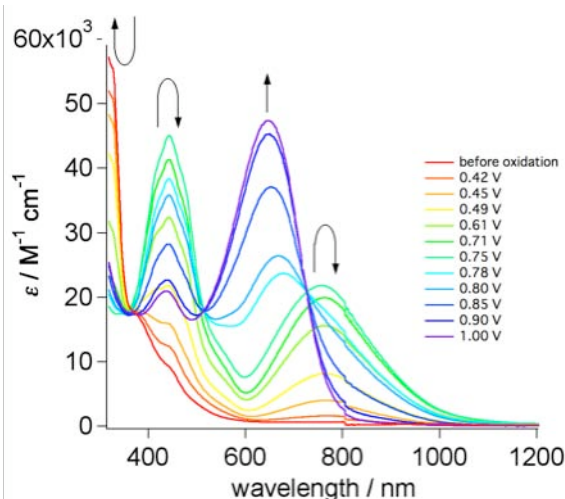


図 3. **1** の電解紫外可視吸収スペクトル

Class II 混合原子価錯体であるとわかった。酸化側における電解紫外可視吸収スペクトル (図 3) では、5 電子酸化過程 (4 つの TTF と 1 つの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの酸化過程)において、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ LMCT (420 nm) の増加と  $\text{TTF}^{+2}$  量体 (756 nm, 412 nm) に由来する吸収帯の増加が見られた。 $\text{TTF}^{+2}$  量体に由来する遷移が観測されたことから、5 電子酸化体  $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4] \rrbracket^{8+}$  は、溶液中で  $\text{TTF}^{+}$  部位の  $\pi$ -スタックによる多量体を形成していると考えられる。10 電子酸化過程 (4 つの  $\text{TTF}^{+}$  と 1 つの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの酸化過程) では  $\text{TTF}^{+}$  由来の吸収帯の減少と  $\text{TTF}^{2+}$  由来の強い吸収帯 (640 nm) の増加が等吸収点をもって観測され、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ LMCT 吸収帯が始状態に比べ 2 倍に増加していた。この結果は **1** の 5 電子酸化体、10 電子酸化体の酸化状態がそれぞれ  $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L}^{+})_4] \rrbracket^{8+}$ ,  $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L}^{2+})_4] \rrbracket^{13+}$  であるという DPV からの考察に対応している。

錯体 **2** の合成は Na イオンをキューブ内に内包させない条件で行った。エタノール/アセトン溶液から結晶化させた **2** の X 線構造解析結果を図 4 に示す。**2** は 4 つの  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンと 4 つの  $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオンが 12 個の CN で架橋されたキューブコアをもつが、**1** と違い Na イオンをキューブ骨格内に内包していない。また、 $\text{PF}_6^-$  アニオンと錯体カチオンの交互積層によりタワー状に積層したパッキング構造をもつ。**2** の電子状態はメスバウアー測定および **1** との吸収スペクトルの比較から、すべての Fe イオンが 3 価であることが明らかとなった。

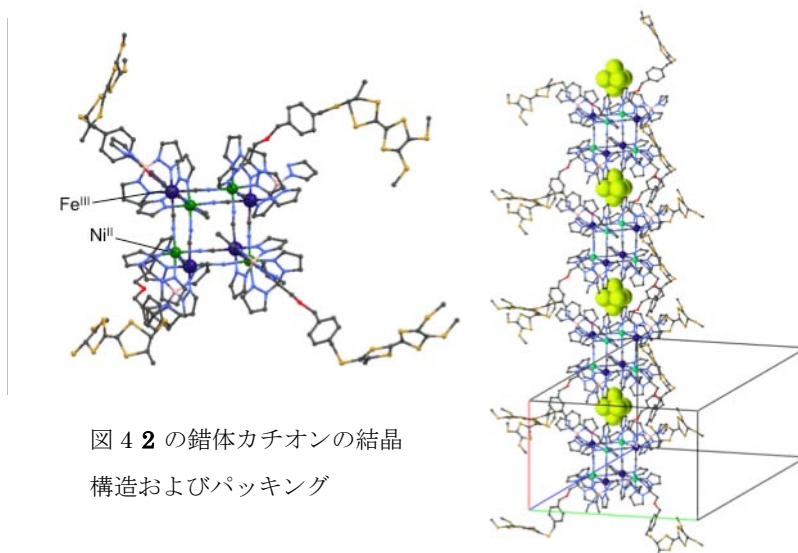


図 4 **2** の錯体カチオンの結晶構造およびパッキング

**1, 2** の磁化率の温度依存性を図 5 に示す。**1, 2** の室温における  $\chi_m T$  値は電子状態から予想される値をそれぞれ示し温度の低下とともに増加した。このことより、**1, 2** は  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオン間に CN を介した強磁性的相互作用が働くと考えられる。また、極低温の交流磁化率測定では **1** において周波数に依存する虚部の応答を示すが **2** では示さない。解析の結果 **1** が基底スピン状態  $S=5$ 、活性化障壁 11.2 K の単分子磁石であるとわかった。単分子磁石挙動の発現には高い磁気異方性が必要とされる。このような違いは、磁気異方性が **2** において等方的であるのに対し、**1** が常磁性  $\text{Fe}^{\text{III}}$  種の部分的欠損によって異方的であるためと考えられる。

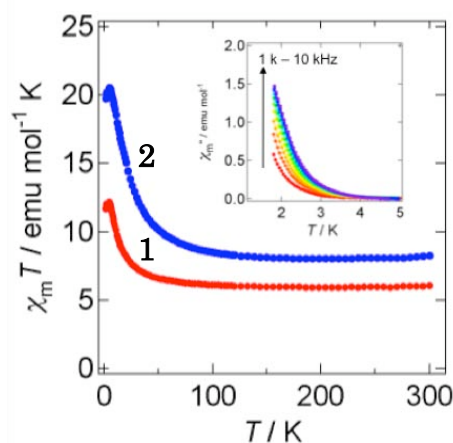


図 5. **1, 2** の  $\chi_m T$  vs. T plots と (inset) **1** の交流磁化率

1. 西川 第 3 回分子科学討論会 3P058.
2. 三ツ元 日本化学会第 90 回春季年会 3C1-38.



## ニトロキシドビラジカルにおけるビラジカルパラドックス： 溶液中の自己会合度の定量的解析

(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】

ビラジカルの溶液 ESR スペクトルの超微細分裂パターンは、分子内交換相互作用  $J$  と超微細結合定数  $A$  の大小関係により決定される。すなわち、 $|J| \ll |A|$  の時(弱結合極限)、モノラジカルと同様の分裂パターンを示す。一方、 $|J| \gg |A|$  の時(強結合極限)、スペクトルは  $|A|/2$  の分裂幅を示す。しかし、いくつかのビラジカルは  $|J| \gg |A|$  の条件を満たすにも関わらず、一見モノラジカルのような分裂パターンを示す[1,2]。これは、“Biradical Paradox”として知られている[1]。Biradical Paradox のメカニズムについては、Chichibabin ビラジカルによる初期の研究がある[3]。これは、分子間でラジカル部の間に共有結合が生じて、不對電子間距離がより離れた大きなビラジカルの生成を仮定するもので [4,5]、このビラジカル内の  $|J|$  が弱結合極限を満たすために、一見モノラジカルのような ESR スペクトルを示すとされている。一方で、このような多量化反応を起こしにくいと考えられる安定有機ラジカル分子の代表物質であるニトロキシドビラジカル系においても、Biradical Paradox を引き起こすことが報告されている。今回、我々は新規に安定ビラジカル **1** を合成し、Biradical Paradox 現象について、ESR スペクトル及び質量分析の実験と量子力学計算から、溶液中で5分子以上が自己会合したときパラドックスを示すことを初めて明らかにした。

### 【実験結果】

新規に合成した安定ビラジカル **1**(図 1)は、一般的な *m*-フェニレン型ニトロキシドビラジカルと同程度の分子内交換相互作用( $|J| \sim 10^2 \text{ K} \gg |A| \sim 2 \text{ mK}$ )を有することが、DFT 計算から推定できる。しかし、**1** の室温溶液 ESR では、窒素核による超微細分裂は一見モノラジカルのようなパターンを示した。ESI-MS(エレクトロスプレーイオン化質量分析法)の測定から、**1** が溶液中で会合することを明らかにした。イオンピークは、ダイマー(2-mer)のみならず、少なくともペンタマー(5-mer)までの会合オリゴマーが溶液中に存在することを示した(図 2)。ニトロキシドモノラジカルは、 $\text{N}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$  型の電荷分極により溶液中で分子会合(ダイマー化, 図 3a)する例が報告されている[6]。ビラジカル **1** でも、静電ポテンシャルの計算結果から、同様の会合が起こりやすいと考えられる。

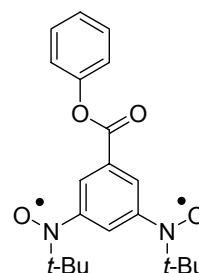


図 1. ニトロキシドビラジカル **1**.

【自己会合モデルによる考察】ESI-MS の測定結果と静電ポテンシャルの計算結果から、ビラジカル **1** は、NO 基同士の会合によりオリゴマー構造をとることが予測できる。図 3a のモデル中の長方形部は、NO 基同士の近接を示し、非常に強い反強磁性的な分子間交換相互作用( $|J_{\text{inter}}| \sim 10^3 \text{ K}$ )が働くとき期待できる[7]。この分子間交換相互作用  $J_{\text{inter}}$  と、分子内交換相互作用  $J_{\text{intra}}$  から、以下のスピンハミルトニアンで表される交換相互作用系( $n$ -mer,  $2n$  スピン系)が溶液中で構築されていると考えられる(図 3b と式(1))。

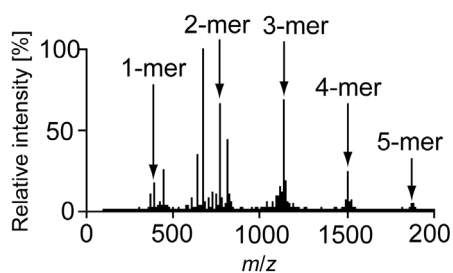


図 2. ESI-mass スペクトル。  
5-mer までの、分子会合を観測した。

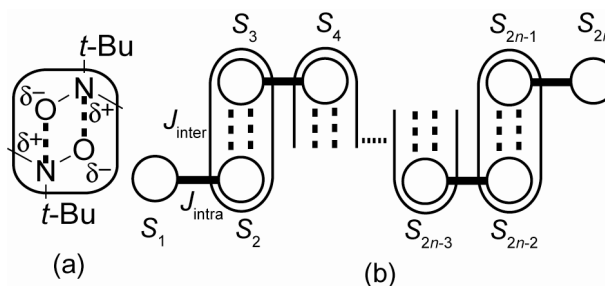


図 3. (a) ESI-MS 及び、量子化学計算から予測される溶液中の自己会合モデル。(b) 会合  $n$ -mer の  $2n$  スピン系モデル。

$$H_{\text{chain}} = -2J_{\text{intra}} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + \sum_{i=2}^n (-2J_{\text{inter}} (\mathbf{S}_{2i-2} \cdot \mathbf{S}_{2i-1}) - 2J_{\text{intra}} (\mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i})) \quad (1)$$

分子内交換相互作用 $|J_{\text{intra}}|$ の大きさは、 $10^0 \sim 10^2$  K 程度であることが量子化学計算から分かった。この $|J_{\text{intra}}| = 1 \sim 10^2$  K と $|J_{\text{inter}}| \sim 10^3$  K の大きさを考慮すると、ESR に寄与すべきエネルギー準位は、会合体のサイズ( $n$ )によらず、基底状態と第 1 励起状態の組(常に 1 重項と 3 重項状態の組)に限られる。この状態におけるスピン相関関数の計算から、左端スピン  $S_1$  は右端スピン  $S_{2n}$  とのみ相関を有することが分かり、ESR スペクトルで検出されるスピンも、両端スピンのみに限られる。つまり、 $2n$  スピン系は、両端スピン( $S_1, S_{2n}$ )のみによる実効的な 2 スピン系と見なすことができ (式 (2))、両端スピン間の実効的な交換相互作用  $J_{\text{eff}}$  が、 $2n$  スピン系の最低 2 準位間のエネルギーギャップ  $\Delta E$  に対応することが分かった。

$$H_{\text{eff 2spin}} = -2J_{\text{eff}} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{2n}) \quad (2)$$

さらに、このエネルギーギャップは、会合体のサイズに強く依存する。会合体サイズが小さい時 ( $n=2$ ) は、強結合極限の相互作用 ( $|J_{\text{eff}}| \gg |A|$ ) が両端スピン間にもたらされ、会合体サイズが大きくなるに従い、 $|J_{\text{eff}}|$  は小さくなる。図 4 に、会合体サイズの変化に伴う、弱結合極限の相互作用 ( $2J_{\text{eff}} = \Delta E = 10^4$  K) を与える  $J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}}$  の軌跡を示す。この計算結果によると、 $n \geq 5$  の分子会合では、一般的な  $J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}}$  の値を考慮しても、両端スピン間に弱結合極限の相互作用 ( $|J_{\text{eff}}| \ll |A|$ ) がもたらされ、一見モノラジカルのような ESR スペクトルを示すことになる。これは ESI-MS の結果と整合しており、この会合オリゴマーモデルはニトロキシドビラジカル系の Biradical Paradox の一つの解を与える。

図 5 に、トルエン溶液 ( $1 \times 10^{-3}$  M) で測定した溶液 ESR スペクトルの実測とシミュレーションの結果を示す。シミュレーションは、モノラジカルを仮定して計算している。実測から、このシミュレーション (パラドックスとしてのモノラジカル様スペクトル) を差し引くことで、ブロードな成分が含まれていることが明らかになった。このブロードな成分は、弱結合極限の条件 ( $|J_{\text{eff}}| \ll |A|$ ) を満たさない小さな会合体 ( $n < 4$ ) に帰属でき、分子運動の抑制による線幅の広幅化が生じていると解釈できる。ESR スペクトルの濃度依存性を測定した結果、このブロード成分とモノラジカル様成分の強度比は、多段階の自己会合によるオリゴマーの生成によって説明できた。以上より、定量的に Biradical Paradox のメカニズムを明らかにすることができた。

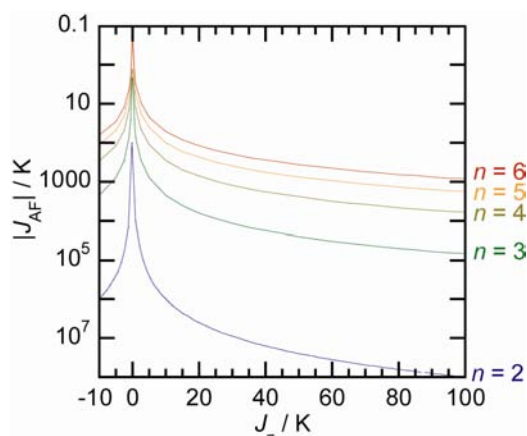


図 4. 弱結合極限の相互作用 ( $2J_{\text{eff}} = \Delta E = 10^4$  K) を与える  $J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}}$  の軌跡。

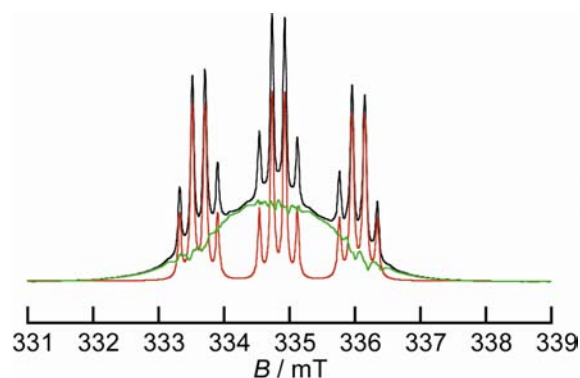


図 5. 1 の溶液 ESR スペクトル。  
黒: 実測 (290 K), 赤: シミュレーション, 緑: 実測からシミュレーションを差し引いたもの。

- [1] McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1868. [2] Platz, M. S. In *Diradicals*; Borden, W. T., Ed.; Wiley: New York, **1982**; p. 195. [3] Chichibabin, A. E. *Ber.* **1907**, *40*, 1810-1819. [4] van der Hart, W. J.; Oosterhoff, L. *J. Mol. Phys.* **1970**, *18*, 281. [5] Popp, F.; Bickelhaupt, F.; Maclean, C. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 327. [6] Adamic, K.; Bowman, D. F.; Gillan, T.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 902. [7] Genoud, F.; Decors, M. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1583.

## 分子スピン量子ビットによる量子演算

(<sup>1</sup>阪市大院理・<sup>2</sup>阪大院理・<sup>3</sup>阪大院基礎工・<sup>4</sup>福井工大・<sup>5</sup>ブルカーバイオスピン・<sup>6</sup>JST-CREST)

○中澤重顕<sup>1,6</sup>、佐藤和信<sup>1,6</sup>、吉野共広<sup>1,6</sup>、伊瀬智章<sup>1,6</sup>、西田辰介<sup>1,6</sup>、森展之<sup>1</sup>、R. D. Rahimi<sup>1</sup>、森田靖<sup>2,6</sup>、豊田和男<sup>1,6</sup>、塩見大輔<sup>1,6</sup>、北川勝浩<sup>3,6</sup>、中筋一弘<sup>4</sup>、原英之<sup>5</sup>、P. Carl<sup>5</sup>、P. Hofer<sup>5</sup>、工位武治<sup>1,6</sup>

[序]近年、量子コンピュータの実現を目指して様々な物理状態を量子ビットとした研究がなされており、光子、超伝導キャビティ、トラップイオン、半導体量子ドット、分子の振動回転状態、核スピンをもちいた研究が進行している。分子の核スピンを qubit として用いた研究では 7qubit による Shor のアルゴリズムの実行が報告されている[1]。しかし、核スピン qubit はスケーラビリティや初期化などの困難な課題が指摘されている。我々は量子コンピュータの現実化にとって大きな課題となっているスケーラビリティを展望して分子の電子スピンを qubit リソースとすることに着目してきた。分子電子スピンを qubit とする系では、パルス磁気共鳴法をもちいて qubit にアクセスするために molecular g-engineering という設計指針を提案し、スケーラブルな多 qubit 系を可能とする Lloyd 型の物質系を具体的に設計し、そのプロトタイプを初めて合成した[2]。また、適切な qubit を有機合成的に開発するという意味で新たに「合成 qubit (Synthetic Qubit)」という概念を提唱した[3]。本研究では量子計算の基本的な量子ゲートの 1 つである CNOT ゲートが分子電子スピン qubit で実行できることを証明するために、2 電子スピン qubit である安定な弱交換相互作用系ビラジカルを設計・合成し、磁氣的な希釈単結晶を育成した。Q バンド CW 及びパルス ESR 法をもちいてこの系の磁氣的パラメータを決定し、CNOT ゲートの実証を行った。

一方、核スピン qubit の課題である初期化やスケーラビリティなどの弱点を補う 1 つのアプローチとして電子スピンとのハイブリット型 (電子スピン bus qubit) が注目されている。これまでに、1 電子スピン-1 核スピン系であるマロニルラジカルを用いて、量子高密度符号化の実験的検証・初等アルゴリズムの実証をはじめて実現した[4]。また、電子スピンをもちいた量子情報処理の過程では、電子スピンのスピノール  $4\pi$  周期性が顕に出現することを示し、電子スピノールを初めて実証した[5]。より qubit 数の多い系として 1 電子スピン - 3 核スピン qubit 系とみなすことのできるアスパラギン酸ラジカルを用いて 3-qubit エンタングルメント状態の生成や量子テレポーテーションを実行するためのパルスプロトコルの検討を行った。

[結果]電子スピン qubit として化学的に安定な TEMPO ラジカルをもちいた 2 電子スピン qubit 系として図 1 に示す弱交換相互作用ビラジカルを分子設計・合成した。これは、量子ビットは  $S=1/2$  が良い量子数になるように交換相互作用は小さくし、量子演算に使う磁気双極子相互作用が 10 MHz 程度、結晶中で 2 つのラジカル of  $g$  テンソルの主軸が異なるように g-engineering を施すという分子設計指針に基づいた分子である。qubit を個別に操作するためには遷移を選択的に励起しなければならないので単結晶をもちいた。結晶中で周辺のビラジカルとの磁氣的相互作用を小さくし、かつデ

コヒーレンス時間を長くするために、NOラジカルサイトをCO基に置換した反磁性分子を宿主分子とした希釈単結晶を育成した。宿主分子のX線結晶構造解析の結果、g-engineeringが成功していることが期待された。

ESR遷移の帰属のために単結晶CW-ESRスペクトルとパルスELDORの角度変化を測定・解析し、スピンハミルトニアンパラメータを決定した。得られた磁氣的テンソルを宿主分子の結晶構造解析と比較すると、ビラジカル分子は希釈単結晶中で宿主分子と同様の構造をもちg-engineeringは成功していることがわかった。それぞれのQubit部のgテンソルとAテンソルの主値は  $g=(2.0095, 2.0061, 2.0021)$ ,  $A=(-31.97, -21.47, -131.25)$  MHzであった。

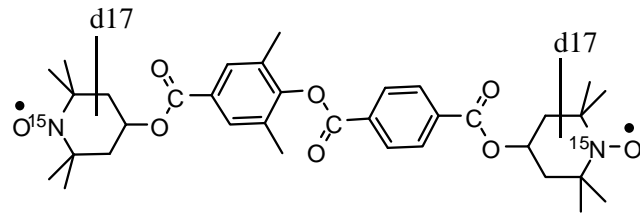


図1. 弱交換相互作用ビラジカル(2電子スピン qubit)

Qubit間の磁氣的相互作用の大きさを決定するために、4パルス系列によるElectron-Electron Double Resonance (ELDOR)測定を行った。ELDOR周波数の角度依存性の解析から、微細構造定数 $D$ 、 $E$ 値と交換相互作用 $J$ を精度よく決定した。スピン双極子相互作用テンソル $\mathbf{D}$ はトレースレスなので、相互作用テンソル $\mathbf{W}$ の等方性項を交換相互作用 $\mathbf{J}$ として抽出した。

$$\mathbf{W} = \mathbf{D} + \mathbf{J} \quad (1)$$

結果として、微細構造定数  $D = -12.3$  MHz,  $E = +0.03$  MHz,  $J = -0.09$  MHz であることが分かった。 $D$ の符号は理論的に予想されるものである。これらの結果は弱交換相互作用ビラジカル単結晶ELDORの初めての例である。 $D$ 値から点双極子近似によるスピン間の平均距離を見積もると  $18.53 \text{ \AA}$  であった。この値は宿主分子の二つのCO基のCC間距離  $19.8 \text{ \AA}$  とよく整合している。この系にパルスESRを適用して、電子スピンqubitのCNOTゲートを実証した。詳細は当日発表する。

1電子スピン-3核スピンQubit系であるアスパラギン酸ラジカルによる量子演算についても当日報告する。

#### [参考文献]

- [1] P.W. Shor, in Proceedings, 35th Annual symposium on foundations of computer science, IEEE Press, Los Alamitos, CA (1994).
- [2] Y. Morita, Y. Yakiyama, S. Nakazawa, T. Murata, T. Ise, D. Hashizume, D. Shiomi, K. Sato, M. Kitagawa, K. Nakasuji, T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6944-6946.
- [3] K. Sato, S. Nakazawa, R. Rahimi, T. Ise, S. Nishida, T. Yoshino, N. Mori, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Yakiyama, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3739-3754.
- [4](a) R. Rahimi, K. Sato, K. Furukawa, K. Toyota, D. Shiomi, T. Nakamura, M. Kitagawa, T. Takui, *Int. J. Quantum Information* **3**, 197-204 (2005). (b) R. Rahimi, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, in *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, ed. by Graham A. Webb, Springer, 643-650 (2006).
- [5] K. Sato, R. Rahimi, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *Physica E*, **2007**, 40, 363-366.

## 1C21

### パルス ENDOR法を用いた分子スピンバス系 DPNO- $d_8$ における 電子 - 核スピン量子ビット制御

(阪市大院理<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 阪大院基礎工<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>)

○吉野共広,<sup>1,4</sup> 西田辰介,<sup>1,4</sup> 中澤重顕,<sup>1,4</sup> 佐藤和信,<sup>1,4</sup> Rahimi, Robabeh,<sup>1</sup>  
豊田和男,<sup>1,4</sup> 塩見大輔,<sup>1,4</sup> 森田 靖,<sup>2,4</sup> 北川勝浩,<sup>3,4</sup> 工位武治<sup>1,4</sup>

**【序】**量子エンタングルメントを利用した量子コンピュータ・量子情報処理 (QC/QIP) の研究は、現在国内外で実現に向けて開発が盛んに行われている。量子エンタングルメントは、「量子もつれあい」とも呼ばれ、量子状態特有の絡み合い状態であり、今日の古典的情報処理に対する QIP における利点を享受する上で欠かすことのできない量子状態制御のリソースである。

我々は、これまで分子内の電子スピンや核スピンを量子ビットとして扱い QIP を行う「分子スピン QC」を目指し、様々な開殻系安定有機分子を中心に電子スピン-核スピン系 [1-3] や電子スピン-電子スピン系のモデルとなる分子の探索、装置開発を行ってきた [4,5]。本研究では、開殻系安定有機分子、特に電子スピンがバスとして働く  $\pi$  共役系を用い、電子スピンと相互作用し、かつ量子ビットとして扱える核スピンを増やすことにより、量子ビット数の増大と初歩的な量子状態制御を目標としている。制御可能な量子ビットの数を 3 個以上に増やすことができれば、量子テレポーテーションなどの基本的な量子情報通信技術の物質量子ビット系での実験的検証が可能となる。

我々は、 $\pi$  共役系を有する安定な開殻系有機分子として、古くから知られるジフェニルニトロキッド (DPNO) に着目し [4]、これまで窒素核や水素核を部分的に同位体置換した DPNO 誘導体のベンゾフェノン希釈単結晶を用いた ESR/ENDOR の研究を行い、DPNO 系がマイクロ波パルスやラジオ波パルスの照射に対して非常に安定で、分子スピンバス QC のモデル分子として適していることを示してきた。今回、この DPNO 系に対してパルス ENDOR を適用することにより、電子-核スピンの 2 量子ビットのみならず 3 量子ビット系 (電子と核スピン 2 つ) の量子エンタングルメントの生成と評価を行い、初歩的な量子情報制御への応用について考察した。

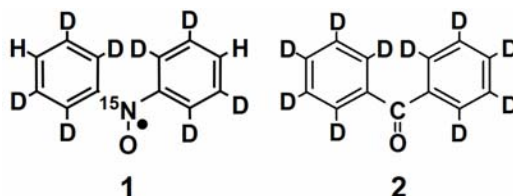


図 1 DPNO のパラ位を除く H 核と  $^{15}\text{N}$  核を同素体置換した DPNO 誘導体 **1**  
(*para-h*<sub>2</sub>-DP<sup>15</sup>NO- $d_8$ ) と希釈単結晶のホスト分子、重水素化ベンゾフェノン **2**  
(Benzophenone- $d_{10}$ )

**【実験】**試料には、部分的に同位体置換した *para-h*<sub>2</sub>-DP<sup>15</sup>NO- $d_8$  (分子 **1**) を重水化ベンゾフェノン (分子 **2**) 単結晶 (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z = 4) 中に磁氣的に希釈した希釈単結晶 (混晶) を用いた (図 1)。パルス ESR/ENDOR スペクトルや量子エンタングルメント検出のための位相干渉スペクトルの測定は、Bruker BioSpin 社と共同開発した Coherent Dual マイクロ波を利用することが可能な E580 (Q バンド) 分光器を用いた。

**【結果と考察】**Q バンドパルス ESR/ENDOR 法を用いた量子状態制御の実験は、分子 **1** の磁氣的希釈単結晶の *ab* 面内で行った。電子と H 核スピンからなる 2 量子ビットの量子エンタングルメントの生成と検出は、<sup>15</sup>N 核と H 核由来する ESR 遷移の分裂が大きい静磁場配向で行った。量子エンタングルド状態は、擬純粋状態に対してアダマール変換に相当するラジオ波 90° パルスと C-NOT ゲートに相当するマイクロ波 180° パルスを照射することにより、ESR と NMR 遷移を選択的に操作し、生成した。量

子エンタングルメント状態の評価は、時間比例位相増加 (Time Proportional Phase Increment : TPPI) 法[6]を用いてマイクロ波パルスとラジオ波パルスによる複数の輻射場間の位相干渉効果を観測して行った。図2に、ESR及びNMR共鳴遷移の選択的励起によって観測された分子1の位相干渉スペクトルの例を示す。マイクロ波パルスとラジオ波パルスの位相回転の干渉効果として観測された6.2 MHzの周波数成分は、電子スピン-核スピン(2粒子)間の量子エンタングルメント(4種のベル状態の一つ)が生成していることを示している。ラジオ波パルスとマイクロ波パルスの組み合わせを変えることにより、異なる量子エンタングルメント状態を任意に生成することも明らかにした。

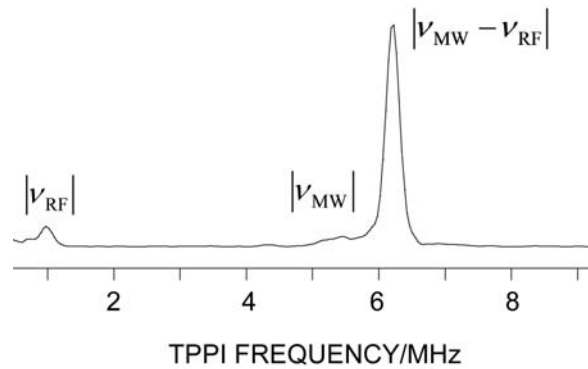


図2 分子1のTPPI検出により観測された位相干渉スペクトル。静磁場  $B_0$  が分子2の結晶座標系の  $ab$  面内の  $a$  軸から  $52.0$  度の方向において、磁場  $1.21477$  T、マイクロ波周波数  $34.1302$  GHz を用いて観測された。測定温度は、 $20$  K である。

図3に、量子エンタングルメントをわかりやすく図示する模式図を示す。電子スピン量子ビットを赤矢印で示し、それと超微細相互作用する三種類の核スピン量子ビット ( $I = 1/2$ ) を黒丸で模式的に表している。大きい超微細相互作用をもつ水素核をH1、小さい方をH2とすると、図2で観測された量子エンタングルメントは、図3 a)に示すように電子スピンとH1核スピンとの間で

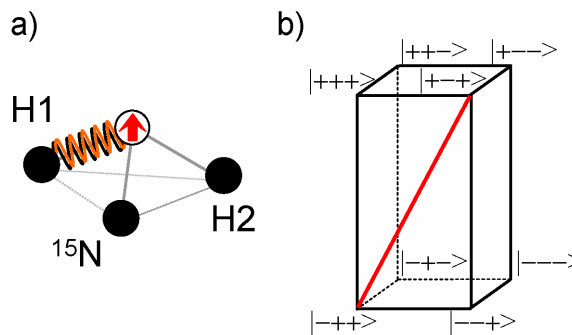


図3 量子エンタングルメントの模式図。(a)分子1の量子ビット模式図。(b) ESR 及び NMR 許容遷移を稜で表す直方体表示。赤の実線(面の対角線)は、2量子エンタングルメントの関係を表わす。

生成したものであり、2量子ビットの量子エンタングルメントとして波線で示す。図3 b)は、電子スピンと水素核スピン(H1とH2)からなる3量子ビットの系において、量子状態制御に関わるスピン副準位を直方体の各頂点で図式化したものである。直方体の鉛直・縦方向、水平方向の各稜は、ESR 及びNMR許容遷移を表し、面内の対角線が2量子ビット系の量子エンタングルメント生成に参与する。図2で観測した2量子ビットの量子エンタングルメントは、赤色の対角線で表される。

発表当日は、実験で観測した種々の2量子ビットや3量子ビットの量子エンタングルメント、及び量子状態の制御について詳しく考察する。

## 【文献】

- [1] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003). [2] R. Rahimi, K. Sato, K. Furukawa, K. Toyota, D. Shiomi, T. Nakamura, M. Kitagawa, and T. Takui, *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197(2005). [3] K. Sato, R. Rahimi, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, *Physica E*, **40**, 363 (2007). [4] K. Sato, S. Nakazawa, R. Rahimi, T. Ise, S. Nishida, T. Yoshino, N. Mori, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Yakiyama, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3793 (2009). [5] Y. Morita, Y. Yakiyama, S. Nakazawa, T. Murata, T. Ise, D. Hashizume, D. Shiomi, K. Sato, M. Kitagawa, K. Nakasuji, and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6944 (2010). [6] Peter Höfer, *Appl. Magn. Reson.*, **11**, 375 (1996).

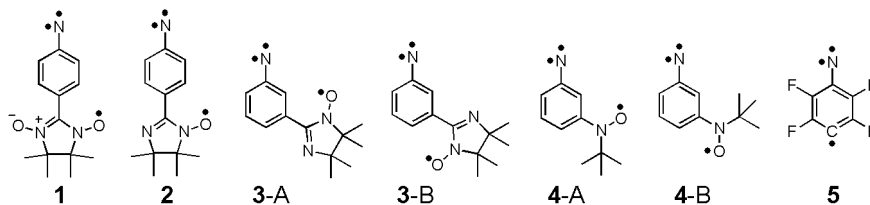


## ナイトレン-ラジカル連結分子の零磁場分裂テンソルの第一原理計算

(<sup>1</sup> 阪市大院理, <sup>2</sup> University of Massachusetts, Amherst)

○ 杉崎研司<sup>1</sup>・豊田和男<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>1</sup>・Paul M. Lahti<sup>2</sup>・工位武治<sup>1</sup>

**【序論】** 開殻分子内の電子スピン間相互作用を定量的に見積もることは、電子スピン科学における基本的かつ今日的な課題の1つである。三重項以上のスピン多重度をもつ分子系において観測される零磁場分裂は、分子内の不對電子分布を顕に反映し、高スピン分子の電子構造を特徴づける物理量であるため、その理論計算は重要であるにも関わらず、定量計算手法は未確立である。零磁場分裂は、スピンハミルトニアンにおいて二階のテンソル量 **D** として表現され、二次摂動論の下ではスピン-スピン双極子(SS)相互作用とスピン軌道(SO)相互作用が寄与する[1]。一般に有機分子では、SS相互作用が **D** テンソルに主に寄与するが、分子式 R-N: で表わされるナイトレン化合物や開殻分子の  $n\pi^*$  励起三重項状態などでは SO 相互作用が無視できない[2-4]。我々は **D** テンソルのスピン軌道項(**D**<sup>SO</sup> テンソル)を定量的に求める手法として、CASSCF法で求めたスピン軌道カップリング行列と MRMP2 エネルギーを組み合わせたハイブリッド法を提案し[3,4]、CS<sub>2</sub> およびジアザベンゼンの  $n\pi^*$  励起三重項状態へ適用するとともに[3]、より高いスピン多重度への理論の拡張を行い、スピン七重項までのオリゴナイトレン・オリゴカルベン分子の **D** テンソル計算を行ってきた[4]。一方、スピン-スピン双極子項(**D**<sup>SS</sup> テンソル)の量子化学計算では、近年、DFT 法をベースとする手法[4-6]が、計算コストの面からも注目を集めてきた。**D** テンソルの定量計算手法の確立のために、今回我々は Figure 1 に示す、分子内にナイトレン部位とラジカル部位をもつ化合物のスピン四重項状態について、**D** テンソル計算を行った。このうち、**3** は基底二重項であり、その他の分子は基底四重項である。これらの分子は、ラジカルの種類や導入位置により、電子スピン間相互作用が大きく変化する興味深い系である[7-9]。



**Figure 1.** 計算対象とした分子。A, B はコンフォーマーを表わす。

**【計算条件】** 分子構造は、UB3LYP/6-31G\*法により四重項状態について構造最適化を行った。**D**<sup>SS</sup> テンソルは、McWeeny-Mizuno の式 (式 1) に ROHCTH407/EPR-II スピン密度を代入することで求めた。**D**<sup>SO</sup> テンソルは、CASSCF/MRMP2 ハイブリッド法により、式 2-4 を用いて計算した。

$$D_{ij}^{SS} = \frac{\alpha^2}{4S(2S-1)} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} (\rho_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \rho_{\kappa\lambda}^{\alpha-\beta} - \rho_{\mu\lambda}^{\alpha-\beta} \rho_{\kappa\nu}^{\alpha-\beta}) \times \int \mu^*(r_1) \kappa^*(r_2) \left\{ \frac{r_{12}^2 \delta_{ij} - 3(r_{12})_i (r_{12})_j}{r_{12}^5} \right\} \nu(r_1) \lambda(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1)$$

$$D_{ij}^{SO} = \sum_{n,\sigma} C(\sigma) \frac{\langle \Psi_{0,S,M} | H_i^{SO} | \Psi_{n,S+\sigma,M} \rangle \langle \Psi_{n,S+\sigma,M} | H_j^{SO} | \Psi_{0,S,M} \rangle}{E_n - E_0} \quad (2)$$

$$H_i^{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left[ \sum_{p,A,r} \frac{Z_A}{r_{pA}^3} \mathbf{1}_{A,i}(p) \cdot \mathbf{s}_z(p) - \sum_{p,q,r} \frac{1}{r_{pq}^3} \mathbf{1}_i(p,q) \cdot (\mathbf{s}_z(p) + 2\mathbf{s}_z(q)) \right] \quad (3)$$

$$C(\sigma=+1) = -\frac{1}{2S+1}, \quad C(\sigma=0) = \frac{1}{S^2}, \quad C(\sigma=-1) = -\frac{1}{2S-1} \quad (4)$$

**【結果と考察】** 零磁場分裂パラメータ  $D$  ( $D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$ ) の計算値および実験値を Table 1 に示す。 $D$  値に対するスピン軌道項の寄与はおよそ 10–15%あり、定量計算を行う上でスピン軌道項は無視できない。 $D^{SS+SO}$  値は実験をよく再現し、最も誤差が大きい **1** でも 10%程度で

ある。 $D^{SS}$  値は、ナイトレン窒素上のスピン密度と良い相関があり、ナイトレン窒素上での一中心スピン-スピン相互作用が支配的である。これは、 $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルの  $Z$  主軸がナイトレン部位の C–N 結合にほぼ平行となっていることとも矛盾しない。また、 $\pi$ 型ラジカルを導入した **1–4** について、分子構造と  $\mathbf{D}$  テンソルの関係について知見を得るため、 $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルに対するフェニルナイトレン-ラジカル間二面角依存性を調べた。**1** の計算結果を Table 2 に示す。なお、**1** の最適化構造における二面角は  $0.47^\circ$  である。二面角が大きくなり、フェニルナイトレン-ラジカル間の  $\pi$  共役が弱くなるにつれて、 $D$  値は大きく、 $E$  の絶対値 ( $E = (D_{XX} - D_{YY})/2$ ) は小さくなっていることが分かる。これは、 $\pi$  軌道間の重なりが小さくなるにつれて、ナイトレン部位からラジカル部位へのスピン密度の流れ出しが抑制され、結果としてナイトレン窒素の  $\pi$  軌道上のスピン密度が増すからである。これらの結果は、ラジカル導入による  $\mathbf{D}$  テンソル変化が、**1–4** ではナイトレン-ラジカル間のスピン-スピン相互作用の変化よりも  $\pi$  共役が広がったことによるスピン分布変化が重要であることを示している。

$D^{SS+SO}$  計算値は、 $\sigma$ 型ラジカルを導入した **5** では実験に非常によく一致しているが、 $\pi$ 型ラジカルを導入した **1–4** では実験値との一致は概して悪くなる。これは、スピン密度のみを用いる McWeeny–Mizuno の式では、 $\pi$ 系に 2 個の不对電子が広く非局在化したときの電子スピン間相互作用を正しく表現できないことを示唆している。詳細は当日発表する。

**【謝辞】** 本研究は一部、新学術領域「量子サイバネティクス」(科研費)の支援によるものです。

**Table 1.** 零磁場分裂パラメータ  $D$  の計算値と実験値

Molecule	$D^{SS}/\text{cm}^{-1}$	$D^{SO}/\text{cm}^{-1}$	$D^{SS+SO}/\text{cm}^{-1}$	$ D(\text{Exptl.}) /\text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	+0.2136	+0.0355	+0.2471	0.277 <sup>[7a–7c,8]</sup>
<b>2</b>	+0.2460	+0.0364	+0.2824	0.300 <sup>[7d]</sup>
<b>3-A</b>	+0.2985	+0.0409	+0.3394	0.336 <sup>[7d]</sup>
<b>3-B</b>	+0.3001	+0.0418	+0.3419	
<b>4-A</b>	+0.2743	+0.0348	+0.3075	0.336 <sup>[7b,7c]</sup>
<b>4-B</b>	+0.2875	+0.0332	+0.3223	
<b>5</b>	+0.2342	+0.0439	+0.2781	0.285 <sup>[9]</sup>

**Table 2.** 分子 **1** の  $\mathbf{D}$  テンソルに対する二面角依存性

$\phi/\text{degree}$	$D/\text{cm}^{-1}$	$E/\text{cm}^{-1}$
0.0	+0.2136	-0.0029
10.0	+0.2138	-0.0029
20.0	+0.2160	-0.0029
30.0	+0.2201	-0.0028
40.0	+0.2264	-0.0027
50.0	+0.2349	-0.0024
60.0	+0.2457	-0.0021
70.0	+0.2591	-0.0016
80.0	+0.2740	-0.0011
90.0	+0.2834	-0.0007

- [1] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, 1972.  
 [2] Havlas, Z.; Kývála, M.; Michl, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 2335–2342.  
 [3] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369–373.  
 [4] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *ChemPhysChem*, in press.  
 [5] Shoji, M. et al. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2708–2715.  
 [6] Sinnecker, S.; Neese, F. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267–12275.  
 [7] (a) Lahti, P. M.; Esat, B.; Walton, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5122–5123. (b) Lahti, P. M.; Esat, B.; Liao, Y.; Serwinski, P. R.; Lan, J.; Walton, R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1647–1652. (c) Serwinski, P. R.; Esat, B.; Lahti, P. M.; Liao, Y.; Walton, R.; Lan, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5247–5260. (d) Taylor, P.; Serwinski, P. R.; Lahti, P. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3693–3696.  
 [8] Koto, T.; Sato, K.; Shiomi, D.; Lahti, P. M.; Toyota, K.; Takui, T. unpublished results; 古藤輝明・佐藤和信・塩見大輔・Lahti, P. M.・豊田和男・工位武治, 第 85 回日本化学会春季年会, 1G1-02 (2005).  
 [9] Sander, W.; Grote, D.; Kossmann, S.; Neese, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4396–4403.