

## 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。

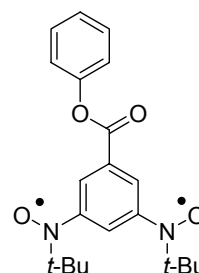


図 1. ニトロキシドビラジカル **1**.

【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))。

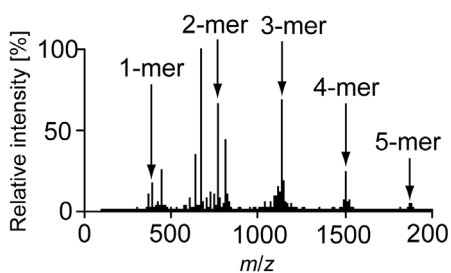


図 2. ESI-mass スペクトル。  
5-mer までの、分子会合を観測した。

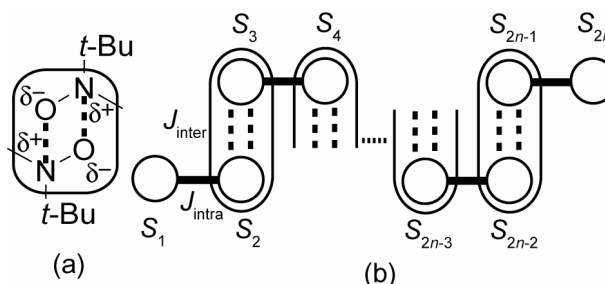


図 3. (a) ESI-MS 及び、量子化学計算から予測される溶液中の自己会合モデル。(b) 会合  $n$ -mer の  $2n$  スピン系モデル。

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

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。

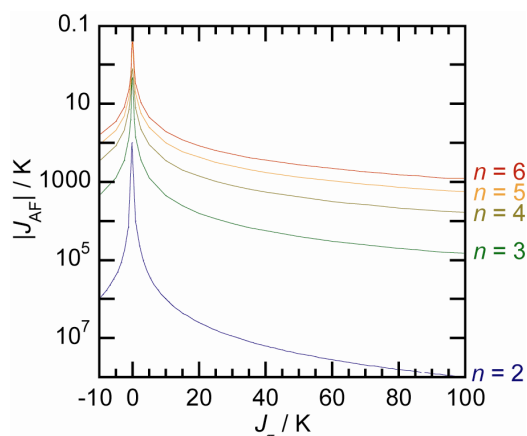


図 4. 弱結合極限の相互作用 ( $2J_{\text{eff}} = \Delta E = 10^4$  K) を与える  $J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}}$  の軌跡。

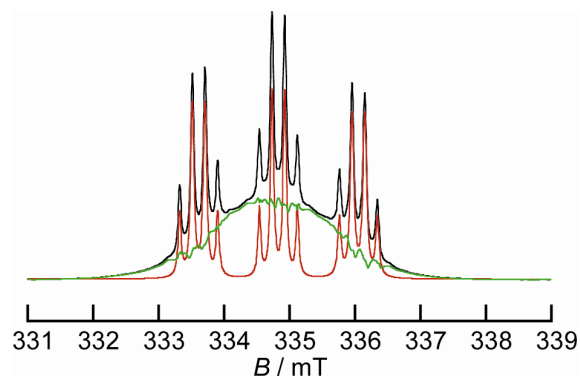


図 5. 1 の溶液 ESR スペクトル。  
黒: 実測 (290 K), 赤: シミュレーション, 緑: 実測からシミュレーションを差し引いたもの。

- [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.; Decorsys, M. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1583.