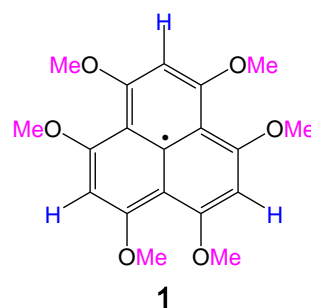


2P038

ヘキサメトキシフェナレニルの高分解能溶液ESRスペクトルと電子状態

(阪市大院理¹, 阪大院理², 福井工大³, JST-CREST⁴) ○佐藤和信^{1,4}, 原雄太¹, 吉田健太², 鈴木修一¹, 上田顕², 森田靖^{2,4}, 豊田和男^{1,4}, 塩見大輔^{1,4}, 岡田恵次¹, 中筋一弘³, 工位武治^{1,4}

【序】我々は、奇交互炭化水素ラジカルであるフェナレニルの β 位に t -ブチル基を導入することにより安定ラジカル結晶として、単離することに成功し、その電子構造を明らかにしてきた。また、その誘導体として、酸素原子や窒素原子を分子内に導入したオキソフェナレニル・ジアザフェナレニルなどの安定有機ラジカルを合成し、特異な電子構造・分子構造に由来する、新しい分子機能性を見出してきた（ヘテロ原子導入のトポロジー対称性制御）。今回、フェナレニルの β 位全てにメトキシ基を導入したヘキサメトキシフェナレニル 1 の溶液ESRスペクトルを測定し、電子状態を考察した。溶液ESRスペクトルの線幅は非常に小さく、分子内の全ての水素核に由来する超微細構造を明確に示す理想的なESRスペクトルを観測した。スペクトルの温度依存性を測定することにより、電子状態・分子構造と温度依存性について詳細な知見を得た。



【実験】分子 1 をトルエン溶媒中に希釈し、170~300Kの温度領域で溶液ESRスペクトルを観測した。スペクトル測定には、磁場変調によるサイドバンドの影響をさけるため、小さな変調磁場、及び低い変調周波数を用いた。

【結果と考察】トルエン溶液中290Kで測定した分子 1 の溶液ESRスペクトルを図1に示す。サイドバンドのないESRスペクトルを観測するために、弱変調磁場・低変調周波数の条件下で測定を行った。ESRスペクトルには、多くのシャープな超微細結合分裂が観測され、分子内の等価な3個の β 位のプロトン核による超微細分裂が、18個のメトキシ基内のプロトン核によってさらに19本に分裂していることを示している。

170Kから300Kの温度範囲で5Kおきに測定したESRスペクトルの温度依存性より、温度の低下とともに超微細結合定数が連続的に変化していることを見出した。図2にスペクトルシミュレーション法により決定した超微細結合定数 (A_2) の温度変化を

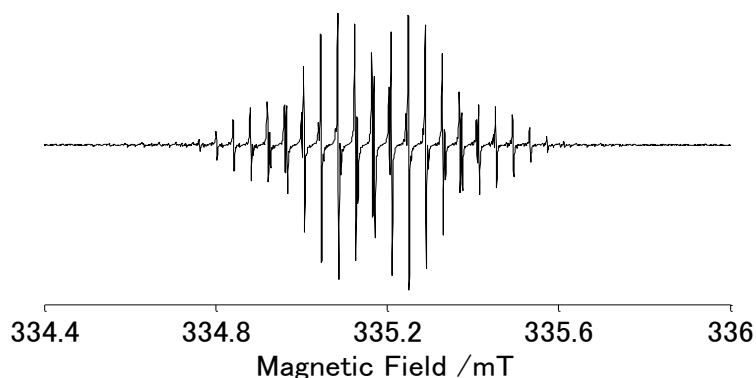


図1 分子 1 のXバンド溶液ESRスペクトル (測定温度290K)

示す。 α 位の水素核に由来する水素核18個(3個 \times 6)の超微細結合定数(A_1)は1~1.6 MHz、 β 位の3個の水素核の超微細結合定数(A_2)は4.4~4.7 MHzの大きさであることがわかった。また、温度の低下とともに、 A_1 が大きくなり、 A_2 が小さくなることから、電子スピン密度がフェナレニル骨格上からメトキシ基側に非局在化していることを示している。この非局在化の傾向は、温度低下によりメトキシ基の自由回転が抑制され、分子1の平面性が高くなることにより分子内の π 共役が広がることにより説明することができる。

上記の温度依存性に見られるメトキシ基の回転抑制と分子の平面性の関係を調べるために、密度汎関数(DFT)法を用いた理論計算を行い、分子構造との相関を検討した。DFT計算から得られた分子1のスピン密度分布及び、水素核の超微細結合定数を図3に示す。計算結果は、メトキシ基の炭素がフェナレニル平面からずれることにより、メトキシ基の水素核に由来する超微細結合定数は減少し、 β 位の水素核の超微細結合定数は増大することを示した。スピンの非局在化にはフェナレニル面とメトキシ基の間の二面角が大きく寄与するため、これはメトキシ基がフェナレニル平面からずれることにより、フェナレニル骨格上からメトキシ基への π 電子の非局在化効果が抑制され、相対的にフェナレニル骨格上のスピン密度が大きくなり、メトキシ基上のスピン密度が小さくなったものと考えられる。メトキシ基が自由回転している場合には、この非局在化は平均化して、温度に依存しないことが予測されることから、ヘキサメトキシフェナレニルのメトキシ基の回転運動は束縛を受けており、ESR測定を行った温度領域(170K~300K)では電子スピンの非局在化の度合いが運動の束縛により大きく依存することを明らかにした。

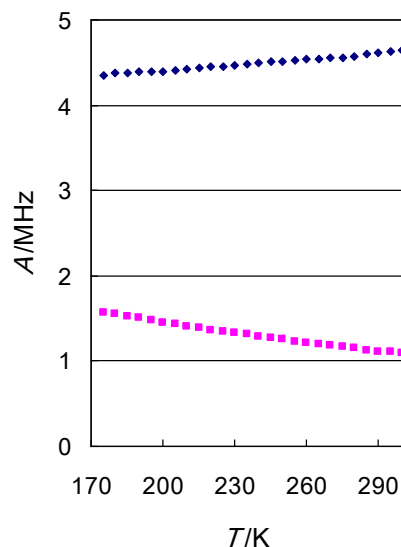


図2 2種類の水素核による超微細結合定数の温度依存性

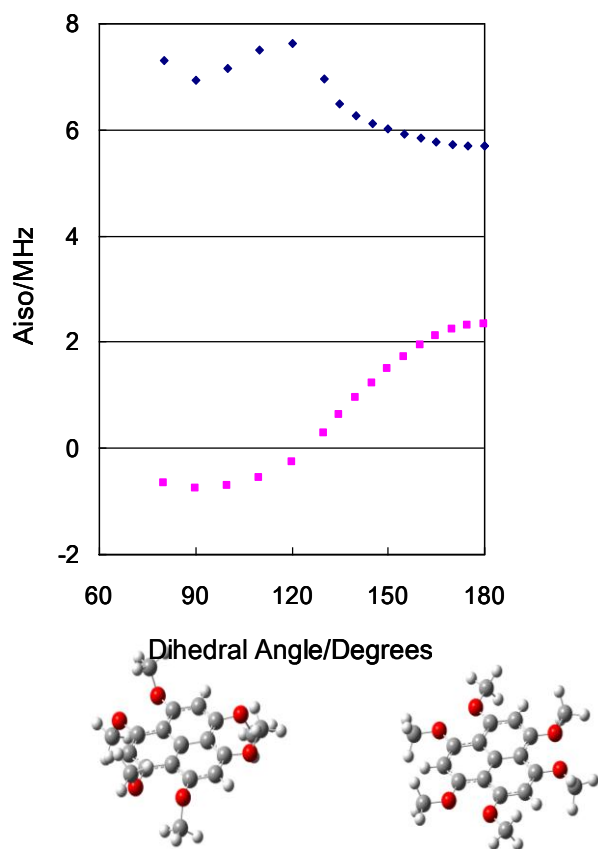


図3 密度汎関数法を用いた分子1の水素核超微細結合定数の分子構造依存性(UB3LYP/DZVP2)