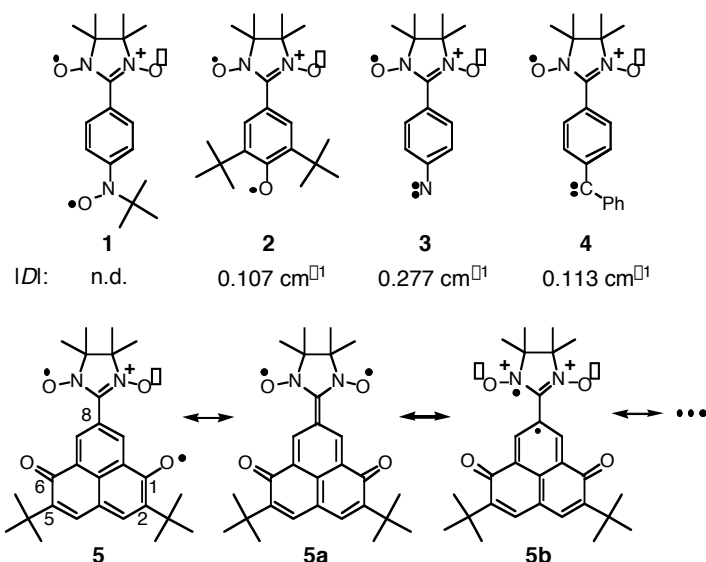


(阪大院理¹・阪市大院理²・科技団 さきがけ³) ○福井晃三³・森田 靖^{1,3}・
河井潤也¹・中澤重顕²・佐藤和信²・塩見大輔²・工位武治²・中筋一弘¹

【序】分子磁性研究において、異なる種類の常磁性種（有機ラジカルや金属原子）を分子内で連結させたいわゆるヘテロスピン複合系は、多彩な高スピン分子集合体を実現する上での基本要素として重要である。特に、異種スピン間の交換相互作用やゼロ磁場分裂テンソルは、ヘテロスピン系の電子構造を直接反映した重要なパラメータであり、その定性的・定量的理解は分子スピン科学の基本的課題である。

ヘテロスピン系の例として、これまで α -ニトロニルニトロキシド (NN) と種々のスピン源とを連結させたジラジカル **1**^[1], **2**^[2], ニトレン **3**^[3], およびカルベン **4**^[4]等が報告されている。**1** はラジカル部位同士が比較的近接しているにもかかわらず、ESR スペクトルに微細構造 ($\Delta M_S = \pm 1$) が観測されなかったと報告されているのに対し^[1], **2** では非常に大きな微細構造を与えたと報告されている^[2]。また **3** は **4** の約 2.5 倍もの D 値を与えている^[3,4]。これらの系では、非局在スピンと局在スピンとの複雑な相互作用によってゼロ磁場分裂定数がもはや単純には予測しにくいパラメータとなることを明瞭に示している。ヘテロスピン系の複雑な電子構造に関して知見を得るため、ジラジカル **5** を分子設計しその合成について以前に報告した^[5]。**5** は見かけ上、局在型の NN ラジカル部位と、高度に非局在化した 6-オキソフェナレノキシルラジカル (6OP) 部位^[6]からなり、それらを nondisjoint 型に連結した構造を有している。6OP 骨格は、スピンの非局在化に加えて強いスピン分極構造を与えることがこれまでにわかっており^[6], その骨格を組み込んだ **5** は強い交換相互作用を与えることが期待される。今回、**5** の X バンドおよび Q バンド ESR スペクトルの解析、および分子軌道計算等に基づき、非局在型スピンが大きく関与するヘテロスピンモデル系 **5** の電子構造について議論した。

【結果】**5** は、トルエン中 195 K にて対応するトリオール前駆体^[5]を大過剰の DDQ と反応させることによって発生させた。ヘリウム温度における ESR スペクトルには三重項種 **5** に由来する遷移 ($\Delta M_S = \pm 1, \pm 2$) が明瞭に観測された (図 1a)。さらに、2次元電子スピンニューテーション (2D-ESN) 法^[7]を適用することにより、 D 値の異なる別の三重項種の存在を除外することができた。ESR 強度の温度変化によって、**5** が基底三重項状態を有していること



がわかった (図 1b)。異方的線幅を仮定したスペクトルシミュレーションにより、**5** のゼロ磁場分裂定数を $|D| = 0.0398 \text{ cm}^3$, $|E| \leq 0.0010 \text{ cm}^3$ と決定した。 D 値の絶対符号を決定するため、極低温領

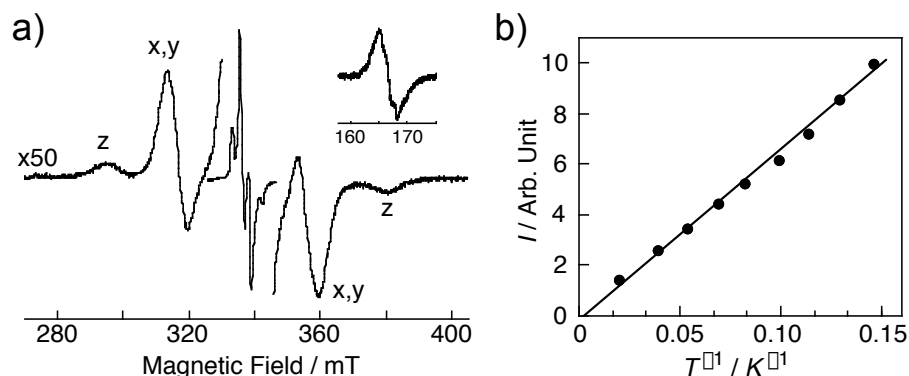


図 1. (a) 凍結トルエン溶液中での**5**のXバンド ESR スペクトル (4 K, 9.46215 GHz). (b) 三重項強度の温度依存性 (7–51 K)

域における Q バンド ESR 測定を行ったところ、微細構造のカノニカル成分に有意な強度差が見られ、 $D > 0$ であることがわかった。 D 値の絶対符号は電子スピン構造の球対称性からの変位を示す重要な指標であり、 $D > 0$ は円盤形のスピン構造であることを示す。これより**5**は、電子スピンの分子内に広く非局在化した平面構造を有していることが示唆される。この結果は、密度汎関数法 (BLYP/6-31G*) による計算からも支持され、平面構造の三重項状態が最安定であるという結果が得られた。大きな D 値を与えた理由として、6OP 部位由来の不對電子が分子内に広く非局在化し、NN 部位の不對電子と比較的近接した共鳴構造 (**5a**, **5b** など) が寄与した結果であると解釈される。当日は共鳴構造の寄与の評価についても、分子軌道計算や VB 法的考察^[8]に基づき議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Inoue, K.; Iwamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 927–928.
- [2] Ishiguro, K.; Ozaki, M.; Sekine, N.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3625–3626.
- [3] (a) Lahti, P. M.; Esat, B.; Liao, Y.; Serwinski, P.; Lan, J.; Walton, R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1647–1652. (b) Lahti, P. M.; Esat, B.; Walton, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5122–5123.
- [4] Matsuda, K.; Ulrich, G.; Iwamura, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1581–1588.
- [5] 河井潤也 他, 第 79 春期年会講演予稿集, vol. II, 1B230, p 695 (2001).
- [6] (a) Morita, Y.; Ohba, T.; Haneda, N.; Maki, S.; Kawai, J.; Hatanaka, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4825–4826. (b) Morita, Y.; Nishida, S.; Kawai, J.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1985–1988, and references cited therein.
- [7] For a recent overview, see: Matsuoka, H.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui T. *Appl. Magn. Reson.* **2003**, *23*, 517–538.
- [8] (a) Moffitt, W. *Proc. Roy. Soc. Ser. A (London)* **1953**, *218*, 464–486. (b) Moffitt, W. *Proc. Roy. Soc. Ser. A (London)* **1953**, *218*, 486–506.