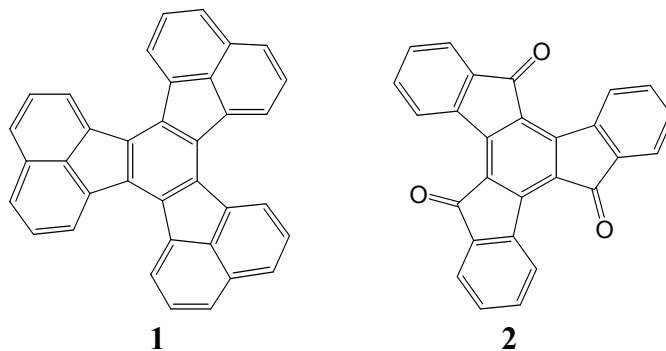


多電子密度関数による高対称高スピン有機分子のスピン構造

(阪市大院理)○佐藤和信、豊田和男、塩見大輔、工位武治

【序】対称性の高い π 共役系有機分子は、一般に HOMO 或いは LUMO の近傍に軌道エネルギーが近接する擬縮重の分子軌道をもち、Jahn-Teller 効果による構造の歪みが大きくない場合には、これらの分子を多段階の酸化・還元を行うことによって多価イオン高スピン状態を形成することが知られている。我々は、これまで ESR 分光法を用いてさまざまな高対称性有機分子の多価イオン高スピン状態の電子状態を明らかにしてきたが、電子スピンの非局在性が高く、さまざまなスピン構造が高スピン状態に寄与するため、微細構造定数の定量的な評価には至っていない。今回、我々は高対称有機分子の中性或いはイオン化高スピン状態の微細構造定数を理解する方法を確立するために、一電子密度行列から得られる多電子の密度行列に着目し、スピン構造の評価について検討した。モデル分子として、デカサイクレン **1** や 1,3,5-トリスベンゾイレンベンゼン **2** 等の 3 回対称軸をもつ有機分子を取り上げ、それらを還元して得られる多価アニオン三重項或いは四重項電子状態における主要なスピン構造を定量的に見積もり、ESR 法から得られる微細構造定数との関係を考察する。



【方法】1 電子密度行列を $\rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}1')$ とするとき、対応する 2 電子或いは 3 電子の密度行列は、それぞれ次式で与えられる。

$$\gamma^{(2)}(\mathbf{x}1,\mathbf{x}2;\mathbf{x}1',\mathbf{x}2') = \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}1')\rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}2') - \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}1')\rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}2') \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{(3)}(\mathbf{x}1,\mathbf{x}2,\mathbf{x}3;\mathbf{x}1',\mathbf{x}2',\mathbf{x}3') = & \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}1') \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}2') \rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}3') - \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}1')\rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}2')\rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}3') + \\ & \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}1') \rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}2') \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}3') - \rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}1') \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}2') \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}3') + \\ & \rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}1') \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}2') \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}3') - \rho(\mathbf{x}1;\mathbf{x}1') \rho(\mathbf{x}3;\mathbf{x}2') \rho(\mathbf{x}2;\mathbf{x}3') \end{aligned} \quad (2)$$

(1), (2)式をもとに 1 電子密度行列の代わりにスピン密度行列を用いることにより、 $S=1$ 或いは $S=3/2$ の高スピン状態を形成するスピン構造の寄与を計算し、スピン構造の分布を調べた。

【結果と考察】図 1、2 に分子 **1** 及び **2** の多価アニオン状態におけるスピン構造の寄与の大きいものだけを抜粋して、寄与の大きさを比較した図を示す。**1** と **2** のいずれの分子もジアニオン、トリアニオンのスピン構造の寄与は緩やかに減少し、さまざまなスピン構造が高スピン状態の形成に参与していることを示し、ESR 法により決定される微細構造定数には、さまざまなスピン構造を総合的に評価する必要があることを明確にあらわしている。しかし、相対的には **1** よりも **2** の分子の方が急激に減少しており、純粋な炭化水素である **1** よりも局在化の傾向が強いといえる。これは、図 2(c)

に示すスピン構造に代表されるように、カルボニル基上にスピンの局在化した構造の寄与が大きく、酸素原子の効果が顕著に現れている。また、 $\mathbf{1}^{3-}$ 及び $\mathbf{2}^{3-}$ の代表的なスピン構造に示されるように、スピン間距離は $\mathbf{2}$ よりも $\mathbf{1}$ の方が離れており、微細構造定数 D が $\mathbf{1}$ に比べて $\mathbf{2}$ の方が 2 倍程度大きな値を示す ESR の結果をうまく説明している。

$\mathbf{1}$ のジアニオンとトリアニオンのスピン構造を個別に比較してみると、トリアニオンの主要なスピン構造の多くは、主として外側のナフタレン環上にスピンの配置する構造であるのに対し、ジアニオンではナフタレン環上にスピンの配置する構造に加えて、中央のベンゼン環上とナフタレン環上にそれぞれスピンの配置する構造の割合が高いことがわかった。これは、ジアニオンの方が相対的にスピン間距離の短いスピン構造の重要性が増大していることを示し、微細構造定数に大きな影響を与えることが予測される。 $\mathbf{2}$ に対しても、ジアニオン状態でカルボニル基上の局在化があるために相対的な寄与は小さいが、中央のベンゼン環上とカルボニル基上にスピンの配置する割合が増加しており、 $\mathbf{1}$ 及び $\mathbf{2}$ のジアニオンとトリアニオンの微細構造定数を評価する上で重要な要素になっている。現在、 C_{60} フラーレンの多価アニオン状態など他の非局在化高スピン有機分子にも同様の計算を行い、スピン構造を用いた微細構造定数の理解について検討している。

表 ESR で決定した $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ の多価アニオン状態の微細構造定数

	S	D / cm^{-1}	E / cm^{-1}
$\mathbf{1}^{2-}$	1	0.0206	0.0
$\mathbf{1}^{3-}$	3/2	0.0116	0.0
$\mathbf{2}^{2-}$	1	0.043	0.0
$\mathbf{2}^{3-}$	3/2	0.0215	0.0

図 1 $\mathbf{1}$ の多価アニオン状態のスピン構造因子の分布(a, b)、及び $\mathbf{1}^{3-}$ の最大の寄与を持つスピン構造(c)

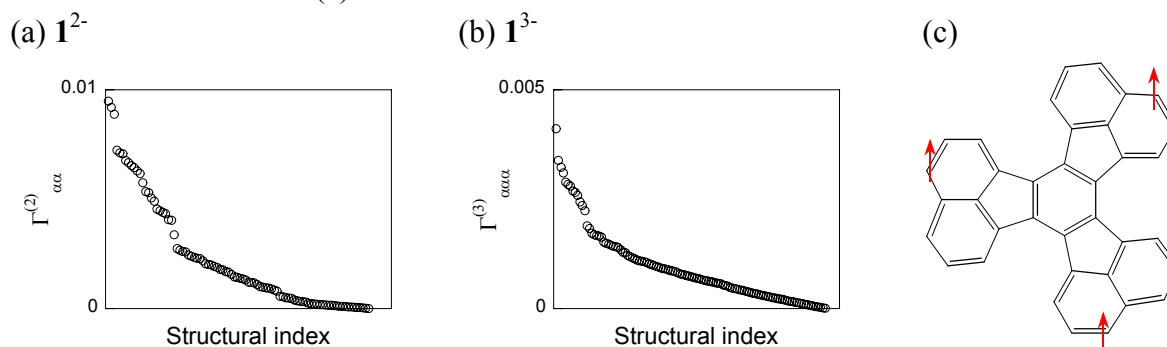


図 2 $\mathbf{2}$ の多価アニオン状態のスピン構造因子の分布(a, b)、及び $\mathbf{2}^{3-}$ の最大の寄与を持つスピン構造(c)

