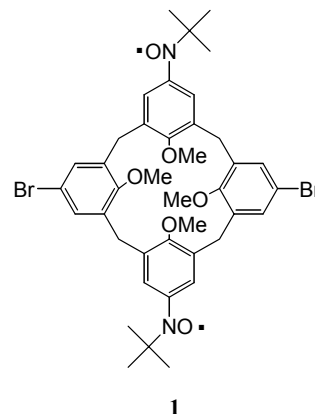


カリックス[4]アレンニトロキシドビラジカルの微細構造定数と分子構造

(阪市大理院・精華大化学系) ○沢井隆利・佐藤和信・塩見大輔・工位武治・Wang Qi・
Wang Jia-Song・Li Yong・Wu Guo-Shi

【序】カリックスアレンはその疎水性空洞内に分子や金属カチオンを選択的に取り込む包接機能性を持つ超分子である。また、化学修飾の容易さを考えれば、さまざまなコンフォメーションを生むことができる有用な分子である。我々は包接機能性を持つカリックス[4]アレンに新たに磁気的機能として *t*-ブチルニトロキシドラジカル部位を 2 箇所導入したカリックス[4]アレンニトロキシドビラジカル **1** とその前駆体について cw 及びパルス ESR 法を用いた研究を行ってきた。この分子について電子・分子構造に関する知見を得ることは、複合機能性へのプロトタイプ的基础研究となる。



【実験】ESR 測定には、前駆体を過剰の PbO_2 により酸化して合成したニトロキシドビラジカルを無水トルエン剛体溶媒中に希釈したものを用いた。cw-ESR 測定は、Bruker 社製 ESP300 分光器で行った。また電子・分子構造について検討するために DFT 法による分子軌道計算を行った。

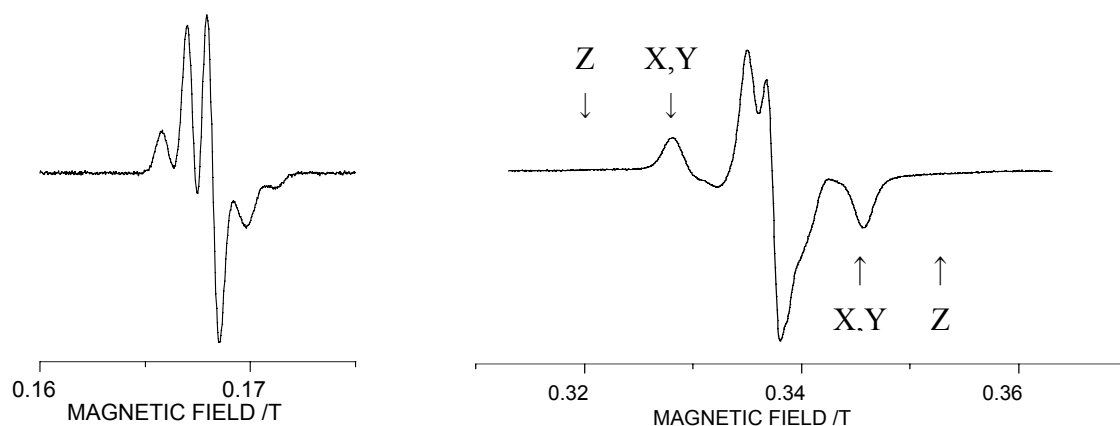


図 1 **1** の cw-ESR スペクトル ($\nu = 9.462463$ GHz, $T = 4$ K)

【結果と考察】図 1 に 4K で測定した cw-ESR スペクトルを示す。禁制遷移、許容遷移領域において三重項状態に特徴的な遷移が観測された。禁制遷移は非対称な 5 本線を示し、2 つの窒素核による超微細結合分裂が確認できる。許容遷移領域の Z 主軸方向による遷移は極端に広幅化し、三重項状態の Z 主軸方向の超微細結合相互作用が大きいことを示している。中心磁場 0.337 T 辺りのシグナルは前駆体の酸化が完全に進行せず、カリックス[4]アレンニトロキシドモノラジカルが存在していることを示している。三重項状態が基底状態或いは励起状態を形成しているのかを調べるために、禁制遷移の温度依存性の測定を行った。ESR 信号強度の温度依存性を一重項—三

重項モデルにフィッティングすることにより、三重項状態は 4 cm^{-1} 熱的励起状態にあると結論した。

1 の分子構造についての知見を得るために、相互作用スピンハミルトニアンアプローチによる理論的解析を行った。ビラジカルのスピンハミルトニアンは 2 つのラジカルサイト(A,B)のハミルトニアンとその相互作用ハミルトニアンによって書き下すことができる。

$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

相互作用項の主要項 H_{AB} が磁気的な双極子—双極子相互作用であることを考慮すると、 $S = 1$ ビラジカル微細構造項はそれぞれのラジカルサイト(A,B)の g テンソルとラジカル間距離 r によって決まる。つまり、ラジカルサイトの配向とラジカル間距離を考慮してビラジカル三重項の ESR スペクトルを理論的にシミュレーションすることにより、分子構造と ESR スペクトルの相関を直接明らかにすることができる。許容遷移領域のカリックスアレンモノラジカルの解析から得られた磁気的パラメータを利用して全スペクトル領域をシミュレーションした結果、 D 値は -0.0158 cm^{-1} 、 E 値 0.0000 cm^{-1} で、それぞれの NO ラジカルサイトの p_π 軌道は分子を結ぶ軸にほぼ平行となっていることがわかった。決定した D 値は点双極子近似によると 5.5 Å に相当し、前駆体の X 線結晶構造による N-N 間距離 3.15 Å に比べてかなり大きくなっていることがわかる。

スペクトルシミュレーション法から得られるカリックスアレンビラジカルの分子構造についての妥当性を検討するために、DFT 法による分子軌道計算を行った。この分子は与える初期構造によって NO が同じ方向に向き合ったものと、互い違いに向き合った構造をしたものの 2 種類の安定化構造を得ることができる。NO が互い違いに向き合った構造を有するものは、NO ラジカルサイトの p_π 軌道が分子を結ぶ軸にほぼ平行となる構造をとり、ESR スペクトルシミュレーションから得られる局所構造を支持する(図 2 参考)。

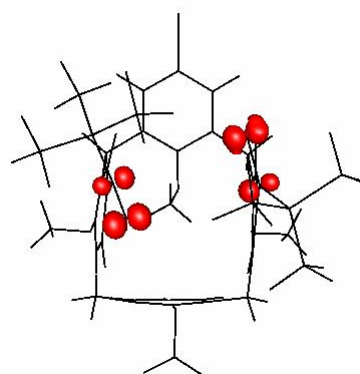


図2 DFT計算によるNOが互い違いに向き合ったカリックスアレンビラジカルのスピン密度分布(B3LYP/3-21G)

DFT 計算によるビラジカルのスピン密度は、図 2 が示すように約 9 割が N,O 核上に存在している。ラジカルサイト間の距離が比較的近くスピンの広がりが無視できない場合、単純な点双極子近似では D 値からスピン間距離 r を見積もる際大きな誤差含む危険性がある。そこで DFT 法による分子軌道計算から得られた NO 部位の N,O 核上スピン密度の寄与を考慮した D 値の計算を行った。その結果、NO が互い違いに向き合った構造で $D = -0.0375\text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.0001\text{ cm}^{-1}$ となった。一方、NO が同じ方向に向き合った構造でも同様に D 値を計算した結果、 $D = -0.0280\text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.0001\text{ cm}^{-1}$ となり、いずれも実験から得られたものよりもかなり大きい値を示した。現在この実験と計算の矛盾に着目し、DFT 法による分子軌道計算から得られた D 値の評価を検討している。