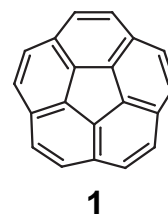


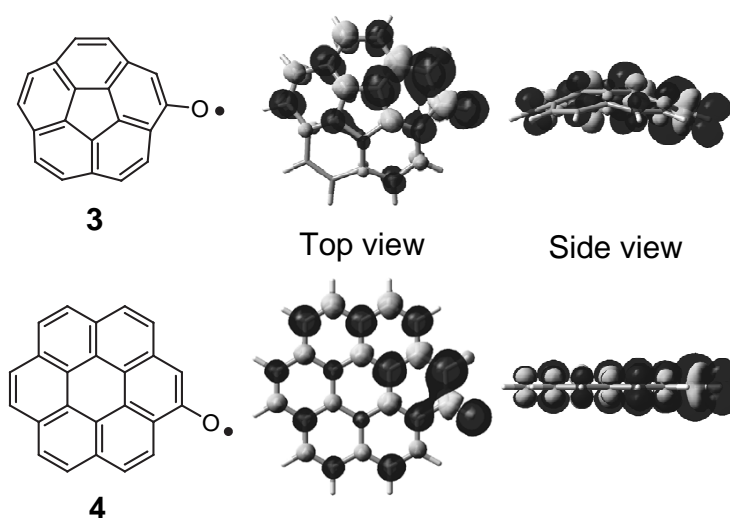
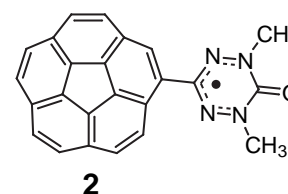
1A19 コラヌレンを基盤とする曲面型中性開殻 π 共役系の電子スピン構造とスピン整列

(科学技術振興機構 さきがけ¹・阪大院理²・阪市大院理³) ○福井晃三¹, 森田 靖^{1,2}, 西田辰介², 小林忠弘², 佐藤和信³, 塩見大輔³, 工位武治³, 中筋一弘²

【序】 フラーレン、カーボンナノチューブに代表される炭素クラスター分子は、曲面型 π 共役系を介した3次元的相互作用により、多彩な物性が発現すると考えられている。電子スピンの曲面上に非局在化した中性開殻分子の研究例は少なく、新規磁性物質の構成要素として、また曲面上のスピン構造を理解するモデル系として重要である。さらには、安定化のための立体保護やスピンの非局在化の効果など、平面 π ラジカル系でこれまで確立されてきた考え方が曲面 π 共役系においても成立するののかという点にも興味もたれる。今回、フラーレンの曲面部分構造を有するコラヌレン **1** [1]に着目した。コラヌレンは5回対称性をもつ 20π 電子系からなり、これまでに曲面骨格の反転挙動[2]やラジカルアニオンのヤーンテラー効果[3]などの動的現象、あるいは金属錯体への応用[4]等が報告されている。今回、コラヌレンの π 共役系に中性有機ラジカルを1個導入した開殻分子に対し、ESR スペクトル及び密度汎関数法 (DFT) による計算から曲面上のスピン構造を考察した。また、ラジカルを複数個導入した高スピン分子について、曲面 π 共役系を介した交換相互作用とスピン整列について議論した。



【結果と考察】 コラヌレンへのスピンの非局在化を評価するため、オキソフェルダジル誘導体 **2** を設計・合成し、赤色固体として安定に単離することに成功した[5]。固体状態では空気中 -30°C で2~3週間、また溶液状態では脱気トルエン中 -30°C で1年以上安定に存在している。**2** に対する ESR/ENDOR(TRIPLE)スペクトルの測定からは、コラヌレン環上のプロトンによる超微細構造も観測された。スピン密度の大部分はオキソフェルダジル部位に存在しているものの、コラヌレン部位への有意な染み出しがあることがわかった。電子スペクトルやCV測定からも、コラヌレン部位とオキソフェルダジル部位の間の π 共役が認められ、曲面へのスピンの非局在化が支持された。



コラヌレンへのスピンの非局在化様式をさらに理解するため、骨格に酸素原子を1個導入したコラヌレノキシル **3** を DFT 法により検討した。**3** のスピン密

図1. 密度汎関数法による **3** と **4** のスピン密度分布 (UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G).

度分布 (図 1 上) は、コラヌレン骨格への比較的大きな非局在性を示し、その分布には特徴的な偏りが見られた。一方、平面構造を有するコロネノキシル **4** (図 1 下) においてはコロネン骨格全体にスピンの分布しており、**3** とは対照的である。**3** は 5 員環を含む非交互 π 共役系であるが、スピン密度の大きな部分に着目すると ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\cdots$) というスピン密度波が遠方までよく伝達しており、6 員環を介したスピン分極が効果的に働いている様子がわかる。曲面への非局在化の様子は、スピン密度分布の側面図 (図 1 右) から理解される。現在 **3** の合成と検出を試みている。

次に、コラヌレンの曲面系を介したスピン間相互作用を評価するため、酸素原子を 2 個導入したジラジカル **5** や **6** 等を検討した。UB3LYP/6-31G(d) レベルで求めたスピン密度分布を図 2 に示す。ハイゼンベルグモデル

$$H(\text{HB}) = -2\sum J_{\text{ab}} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b \quad (1)$$

と、山口らによって提案された式[6]

$$J = \frac{{}^{LS} E - {}^{HS} E}{\langle {}^{HS} S^2 \rangle - \langle {}^{LS} S^2 \rangle} \quad (2)$$

から有効交換積分 J を見積もると、**5** では $J/k_B = +738 \text{ K}$ 、**6** では $J/k_B = +348 \text{ K}$ となり、両者は基底三重項ジラジカルであることが計算から予測された。ラジカルサイト間の距離が遠い **5** の方が **6** よりも大きな正の J 値を与えたのは、コラヌレン上の特異なスピン非局在化の結果であると考えられる。ラジカルサイトの異なる他の異性体については当日発表する。また、コラヌレン骨格へのスピンの非局在化に加えて高い化学的安定性が期待できるビスフェノキシル導入体 (**7** など) についても考察し、ラジカル部位のコンホメーションの影響等を含め議論する予定である。

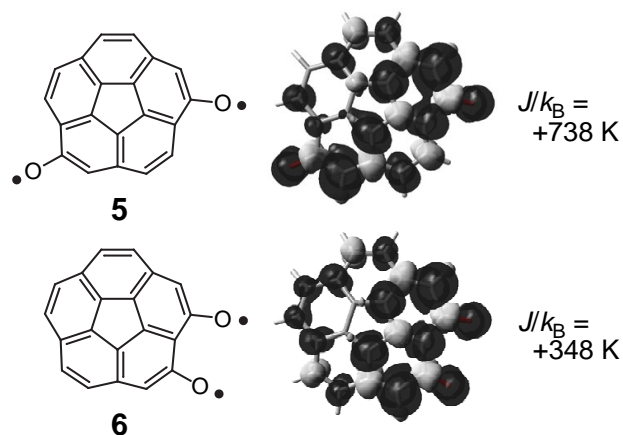
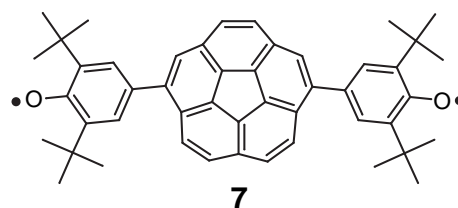


図 2. 密度汎関数法による酸素 2 置換ジラジカル **5** と **6** のスピン密度分布と有効交換積分 (UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G).



[参考文献] [1] Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381. [2] Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921. [3] Sato, T.; Yamamoto, A.; Tanaka, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 573–579. [4] Petrukhina, M. A.; Andreini, K. W.; Mack, J.; Scott, L. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3375–3379. [5] Morita, Y.; Nishida, S.; Kobayashi, T.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1398–1400. [6] (a) Yamanaka, S.; Kawakami, T.; Nagao, H.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 25–33. (b) Takano, Y.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 450–461, and references cited therein.