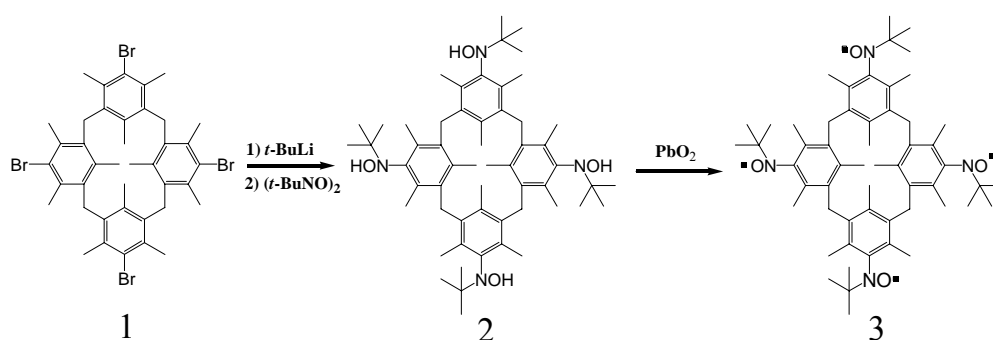


## 3E12 ESR 法によるメタシクロファンポリラジカルの電子状態と

### 分子構造の研究

(阪市大院理) 沢井隆利・伊瀬智章・佐藤和信・塩見大輔・豊田和男・工位武治

【序論】シクロファンやカリックスアレンなどの大環状分子は、 $\pi$ - $\pi$ 、 $\pi$ -CH 及び  $\pi$ -カチオン相互作用によって中性分子、金属カチオンなどさまざまなゲスト分子を取り込む優れた包接機能を示すことが多数報告され、分子認識に有用である。これらの大環状分子にラジカル部位を導入した、「開殻系大環状分子」は、磁氣的機能と包接機能のデュアル機能を持つ複合機能化分子に位置付けられる。このような分子では、ゲストの包接/非包接の前後でスピン-スピン相互作用が大きく変化すると期待されるため、包接機能を活用した新しいスピン間の相互作用を制御する手法として興味を持たれる。もし、大環状分子に導入したスピン間の相互作用によって高スピン状態が形成されれば、高スピン状態をゲストの包接によって制御できる可能性がある。本研究では、立体構造論的に比較的単純な分子骨格を持つメタシクロファンをベースとし、磁氣的機能部位としてニトロキシドラジカルを付加したメタシクロファンテトラニトロキシドラジカル **3** を分子設計、合成し、ESR 法を用いて大環状分子骨格を介したラジカル間相互作用について詳細に検討した。



Scheme 1

【実験】分子 **3** は、既に合成法が確立されている分子 **1** から Scheme 1 に従って合成した[1]。同定は元素分析、質量分析などにて行った。本予稿では、得られた **3** の室温、及び低温で観測した CW 及びパルス ESR スペクトルを中心に述べる。

【結果と考察】Figure 1 にトルエン溶媒中に希釈し、室温で観測した **3** の CW-ESR スペクトルを示す。スペクトルには明瞭な 9 本の超微細分裂が確認された。これはテトララジカル **3** 中の 4 つの窒素核に由来するシグナルであり、ニトロキシドラジカル間に強い交換相互作用

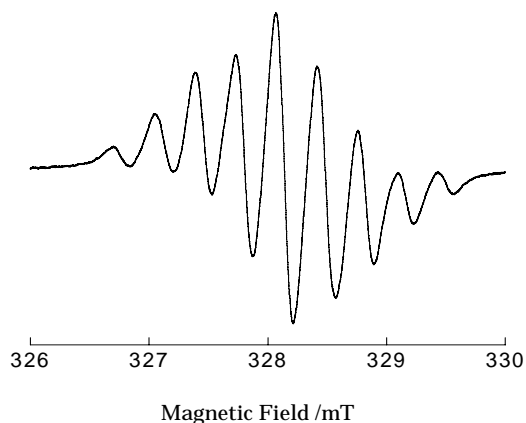


Figure 1. **3** をトルエン溶媒中に希釈し室温で観測した CW-ESR スペクトル( $\nu=9.1790974$  GHz,  $P_{MW}=1$  mW,  $T=298$  K)

が存在することを示している。中心磁場、及びシグナルの分裂幅から見積もられたテトララジカルの磁氣的パラメータは $g_{\text{iso}}=2.0058$ ,  $A_{\text{iso}}=0.34$  mTであった。この $A$ 値は3の構成要素である、メシチルニトロキッドモノラジカルの超微細結合定数である1.3 mTと比較すると約1/4の大きさであることから(スピン射影因子を考慮すると)5重項テトララジカルの窒素核上のスピン密度がメタシクロファン骨格へ非局在化する程度は小さいと思われる。トルエン剛体溶媒中3 Kで観測した3のCW-ESRスペクトルの許容遷移領域をFigure 2に示す。許容遷移の他に、 $\Delta M_s=2$ の遷移も観測されたが $\Delta M_s=3, 4$ の遷移は観測されなかった。これは微細構造定数 $D$ が小さいために、 $\Delta M_s=3, 4$ の遷移強度が非常に小さいためである。Figure 2中には、 $D_z$ 主軸方向のカノニカルピークが観測されている(図中の矢印の位置)。分裂幅約7.5 mTから見積った5重項種の $D$ 値は $|D|=0.001$  cm<sup>-1</sup>である。

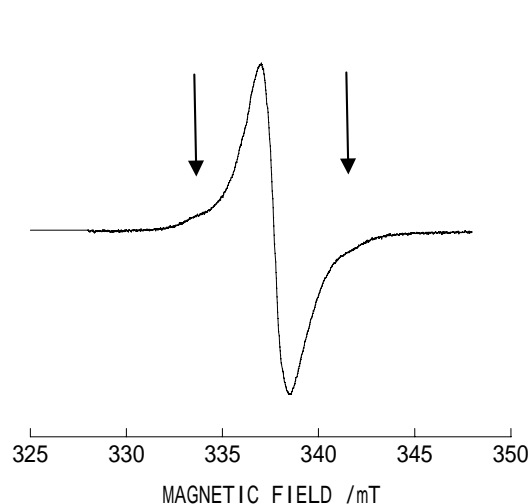


Figure 2. 3をトルエン溶媒で希釈し、3 Kで測定したCW-ESRスペクトル( $\nu=9.4829$  GHz,  $P_{\text{MW}}=0.1$  mW,)

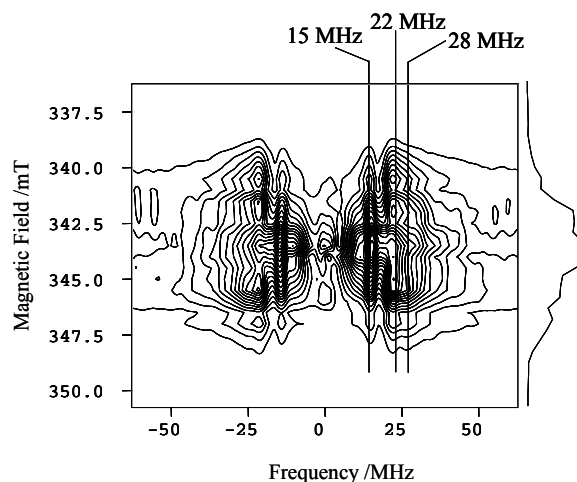


Figure 3. 3の2D-ESTN スペクトル ( $\nu=9.651198$  GHz,  $MW_{\text{atten}}=8$  dB,  $T=4$  K)

スピン多重度を直接的に同定するために、パルス ESR/2D-ESTN(Electron Spin Transient Nutation)スペクトルを測定した。Figure 3に4 Kで測定した3の2D-ESTN スペクトルを示す。Figure 3には、3重項種に由来するシグナル(~15 MHz)と5重項種に由来するシグナル(~22, ~28 MHz)が観測された。これらのニュートション周波数は、有機分子の5重項種に対して理論的に予想される値であり、3が5重項状態を形成していることが直接的に同定できた。また、3重項に由来するシグナルは、前駆体2の部分酸化によって生じたピラジカルの3重項に由来するものと考えられる。

現在、3の精製を試みており、発表当日はCW及びパルス ESR スペクトルを基に、結晶構造と比較しながらテトララジカル3の詳細な電子状態及び分子構造を議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] C. Klein, E. Graf, M., M. W. Hosseini, A. D. Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **5**, 802-809 (2002).