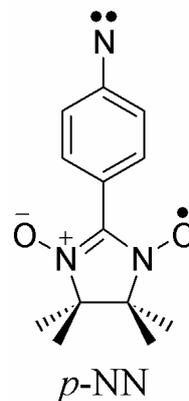


## ニトロニルニトロキシド基をもつ基底四重項フェニルナイトレン の電子構造： $\pi$ 電子非局在化についての考察

(阪市大院理\*, マサチューセッツ大学化学\*\*) ○古藤輝明\*, 佐藤和信\*, 塩見大輔\*, 豊田和男\*, Paul M. Lahti\*\*, 工位武治\*

【序】ナイトレンは、一中心  $n-\pi$  相互作用が支配的であるために、零磁場分裂定数  $D$  が比較的大きいことでよく知られている。しかしながら、不対電子の非局在化が大きくなると、ナイトレンにおいても二中心のスピン-スピン相互作用の影響が顕に現れる場合がある。そこで、本研究では、安定ラジカルであるニトロニルニトロキシドラジカルをパラ位に有する四重項フェニルナイトレン ( $p$ -NN) についてパルス ESR 法、及び微細構造テンソルの理論計算を用いて、ナイトレンのスピン間の相互作用と分子構造について新たな知見を得ることを目的とした。



【方法】 $p$ -NN のアジド前駆体 ( $S=1/2$ ) についての情報を得るために、トルエン溶液中、低温における ESR、及び ENDOR/TRIPLE の測定を行い、絶対符号を含めた超微細結合定数を決定し、スピン密度を半経験的な方法により求めた。また DFT (UB3LYP) 法による計算結果との比較を行うことによりピークの帰属を行った。

次に極低温で照射後することにより得られるナイトレン  $p$ -NN の電子構造を CW-EPR により測定を行い、Hybrid 固有共鳴磁場法により CW-EPR スペクトルの角度依存性についてシミュレーションを行った。さらに二次元電子スピンニューテーション分光法により、観測された複数のニューテーションスペクトルを解析することにより、 $p$ -NN のスピン多重度を決定した。 $D$  テンソルの考察を行うために、 $\pi$  電子の非局在化に伴う二中心スピン間相互作用を点双極子近似により計算し、これを考慮に入れた半経験的モデルにより  $D$  テンソルの解析を行い、二中心スピン間相互作用の寄与を見積もった。

【結果】図 1 に、 $p$ -NN のアジド前駆体のトルエン溶液中、230 K における

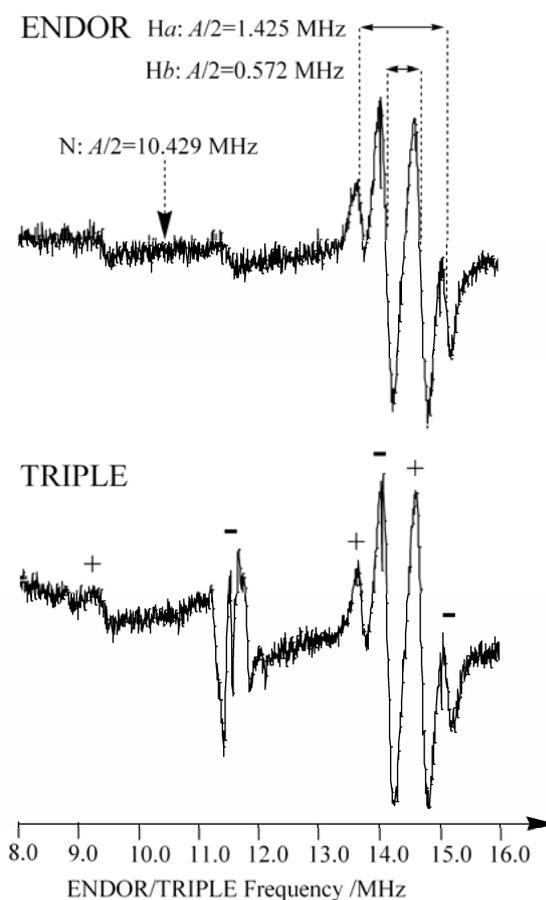


図1. アジド前駆体の溶液ENDOR/TRIPLEスペクトル

ENDOR/TRIPLE スペクトルを示す。ENDOR スペクトルには、約 9~12 MHz にニトロニルニトロキシドの窒素核に伴う信号が、13~16 MHz には 2 種類の水素核 (Ha、Hb) に伴う信号が観測され、ピーク幅から超微細結合定数を決定した。第二のラジオ波照射により得られる TRIPLE スペクトルにおける信号強度の変化から、超微細結合定数は窒素核が+20.858 MHz、2 種類の水素核では Ha が+2.850 MHz、Hb が-1.144 MHz と符号を含めた決定に成功した。また、スピン密度の実験値、および計算値から、アジド前駆体では、ベンゼン環へのニトロニルニトロキシドラジカルの非局在化は比較的小さいことが示された。

図 2 には、Hybrid固有共鳴磁場法によるCW-EPRシミュレーションスペクトルの角度依存性、極低温で観測された *p*-NNの二次元ニューテーションスペクトル、及びエコー検出ESRスペクトルを示す。*x*、*y*、*z*は分子の座標系の主軸における共鳴磁場を示し、*A*は多重項分子に特徴的なピークで、主軸以外の方向における共鳴吸収から出現する Off-principal extra lineを示している。観測された二次元ニューテーションスペクトルからは、様々な電子スピン副準位間の遷移に伴う複数のニューテーション周波数が観測された。

Hybrid固有共鳴磁場法により得られた遷移モーメントを用いて、ニューテーションスペクトルを解析することにより、*p*-NNが高スピン基底四重項状態であることを明らかにした。全てのニューテーション周波数、及び全てのESR遷移は忠実に再現されており、*p*-NNのスピンハミルトニアンパラメーターを精度よく決定することができた。 $(S=3/2, D=0.277 \text{ cm}^{-1}, E=0.000 \text{ cm}^{-1})$  この *D* 値は、フェニルナイトレン ( $S=1$ ) の *D* 値からスピンの射影因子を考慮して予測される *D* 値に比べて小さくなっており、 $\pi$  電子の非局在化が比較的大きいことを示している。

$\pi$  電子のベンゼン環上の非局在化に伴う二中心相互作用を点双極子近似により計算を行い、半経験的なテンソル解析を行った結果、二中心相互作用を考慮しない場合における *D* 値は  $0.308 \text{ cm}^{-1}$  であるのに対し、考慮した場合は *D* 値が  $0.285 \text{ cm}^{-1}$  となり、実験で決定した *D* 値をよく説明する。すなわちこの系においては、一中心相互作用の約 7.5% と、比較的大きな二中心相互作用の寄与があることがわかり、 $\pi$  電子の非局在化に伴う二中心相互作用が無視できないことが理論的な側面からも示された。

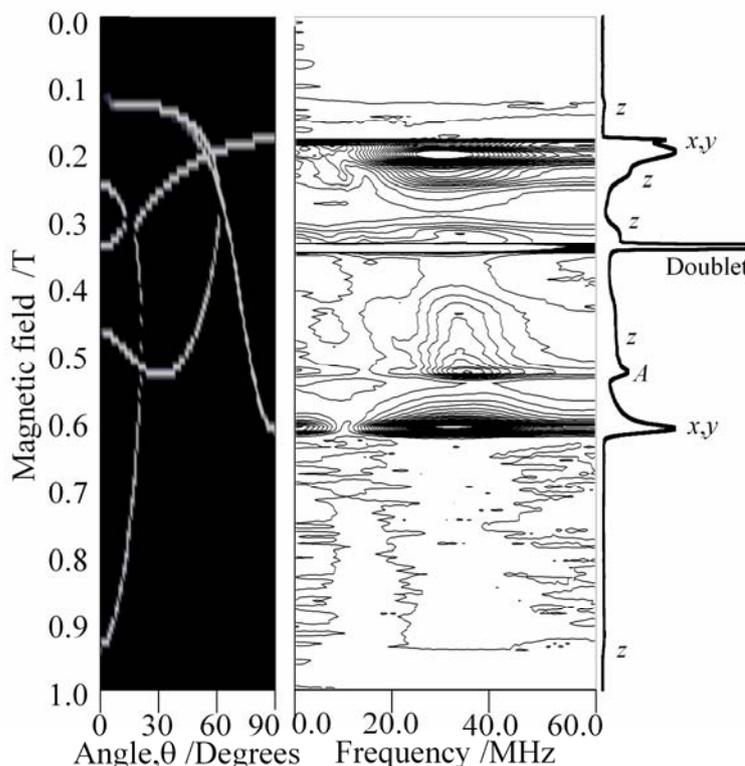


図2. *p*-NNの二次元ニューテーションスペクトル及びエコー検出ESRスペクトル