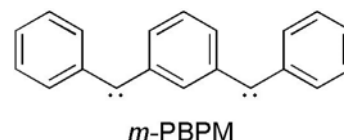


CW、パルス ESR 法を用いた高スピン有機分子の 無秩序配向微細構造 ESR スペクトルの解析

(阪市大院理,¹ Dupont Central Research & Development²) 古藤輝明,¹ 佐藤和信,¹
塩見大輔,¹ 豊田和男,¹ 伊藤公一,¹ Edel Wasserman,² 工位武治¹

【序】高スピン有機分子の研究では、電子構造や分子構造に関する詳細な知見を引き出すために、無秩序配向試料を用いた CW-ESR 法がこれまでに多く用いられてきた。しかしながら、1 中心スピン - スピン相互作用が支配的であるため



に、微細結合定数 D が大きい高スピン Carbene、Nitrene 系などの無秩序配向 ESR スペクトルには、多くのスピン副準位が介在する多数の許容遷移や $\Delta Ms = \pm 2$ などの禁制遷移、Extra line が観測される。特に、剛体溶媒中では分子構造の揺らぎなどによる線形にゆがみが伴うことが多く、微細構造 ESR スペクトル分光法により完全に解析することは容易ではない。また、微細結合定数 D が大きい高スピン有機分子の場合には、X、K 帯など通常の微細構造 ESR スペクトルの解析に高磁場近似を適用することが出来ないため、スペクトルシミュレーションが不可欠である。そのため、剛体溶媒系の測定で詳細な磁氣的パラメータを決定するためには、今日においても希釈系単結晶試料を用いた ESR 測定法に大きな遅れをとっており、オリゴカルベン系の無秩序配向微細構造 ESR スペクトルの完全解析が報告されたことはない。無秩序配向試料を用いた ESR スペクトルを解析する方法として、単結晶試料の育成が困難な場合にも適用できる汎用的な手法を確立することは、今後のスピン物性評価を正確に行なうためにますます重要になると考えられる。

典型的な高スピン有機分子である *m*-phenylenebis(phenylmethylene) (*m*-PBPM) (図 1) [1,2] については、これまで単結晶 ESR/ENDOR 法による研究から微細結合定数が $D = +0.07131 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = +0.01902 \text{ cm}^{-1}$ と決定され、電子状態が明らかにされている [1]。しかし、その無秩序配向系試料においては、微細構造 ESR スペクトルの完全な帰属がなされておらず、希釈単結晶試料において同定された分子構造とは異なる配座異性体が剛体溶媒中では存在するなど未解明の問題を含み、電子構造の完全解析には至っていない。今後、微細構造テンソルの量子化学計算の手法が進み、実験値との比較検討、手法の信頼性などの検証のためにも、精度のよい実験値を提供することが重要である。

今回、我々は、典型的な高スピン有機分子 *m*-PBPM について、極低温における照射後の無秩序配向系試料に二次元電子スピンニューテーション (2D-ESTN) 分光法を適用し、スピン多重度の直接的な同定と遷移モーメント解析による磁氣的パラメータの決定、及び厳密解析解を併用するスペクトル解析手法を検討した。

【方法】無秩序配向型試料として、*m*-PBPM のジアゾ前駆体を Benzophenone- h_{10} に磁氣的希釈して作成した単結晶を粉碎した粉末試料、および剛体溶媒である 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) 剛体溶媒試料を用い、極低温下におけるジアゾ前

躯体の高圧水銀灯光照射により生成する高スピン分子種のCW-ESRスペクトル、及び2D-ESTNスペクトルの測定を行った。CW-ESRスペクトル測定には、許容遷移及び禁制遷移を区別するためにDual modeキャビティを用いた。Spectral Simulationは、スピンハミルトニアン行列の数値的対角化に基づくHybrid型固有共鳴磁場法を用いて行

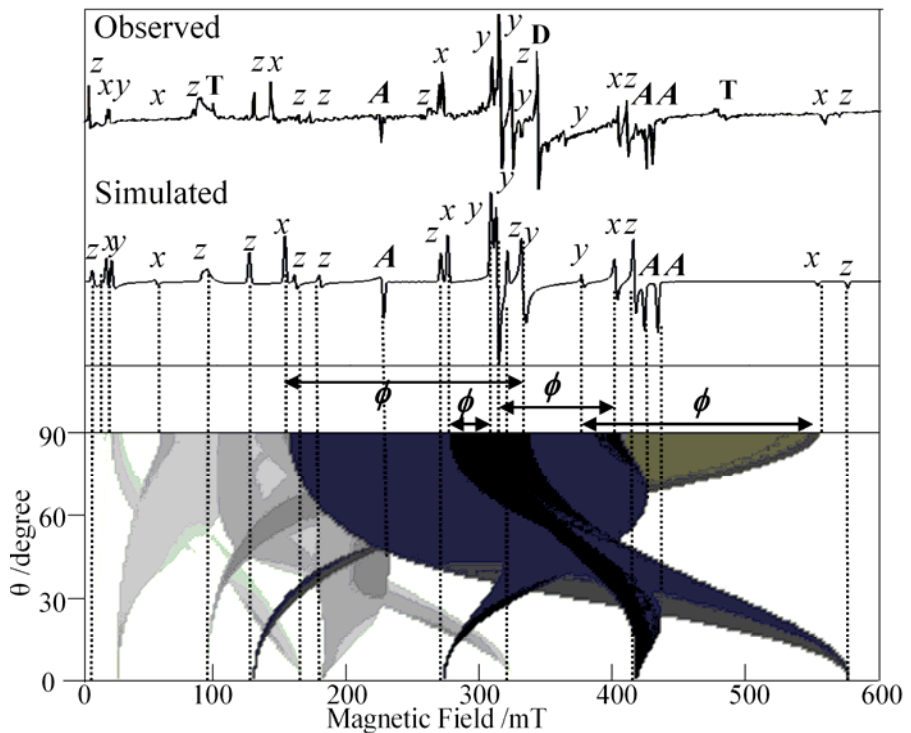


図2. 実測CW-EPRスペクトル（上）とHybrid固有共鳴磁場法によるシミュレーションスペクトルとその角度依存性（下）

い、伊藤らの単結晶CW-ESR測定から決定された微細構造定数 ($D = +0.07131 \text{ cm}^{-1}$, $E = +0.01902 \text{ cm}^{-1}$) [1] を初期値として用い、厳密解析解を併用して最適化した。

【結果】 図2に、*m*-PBPM(及び反応副産物の三重項種)の粉末試料の実測スペクトルとシミュレーションスペクトル (D 、 E は初期値、 $g = 2.003$) 及び共鳴磁場角度依存性を示す。 x 、 y 、 z はテンソル座標系の主軸における共鳴磁場を示すカノニカルピーク、 A はoff-principal-axis extra lineである。CW-ESRスペクトルには、数多くのカノニカルピーク、高スピン分子に特徴的なoff-axis extra lineが観測されているのが分かる。また、目的とする5重項種のほかに2重項モノラジカル、3重項モノカルベンが観測されている。低磁場側の禁制遷移については、マイクロ波振動磁場 B_1 を静磁場 B_0 に対して平行に照射して得られる平行励起スペクトルを初めて詳細に解析した。その結果、粉末試料ESRスペクトルからは、単結晶ESRスペクトル(アニーリング)とは異なる複数のピークが現れていることがわかった。これらの複数のピークに対して厳密解析解を適用することにより、詳細な磁氣的パラメータの決定を試みた。新たなパラメータは分子構造の揺らぎに関する直接的な知見として有用であると思われる。また観測された2D-ESTNスペクトルからは、多重項状態に特徴的な複数の電子スピン副準位間の遷移に由来するニューテーション周波数が観測され、異なる多重項種の分離と同定に成功し、スピン多重度を実験的に決定することができた。

【文献】

[1] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967).

[2] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, and G. J. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967).