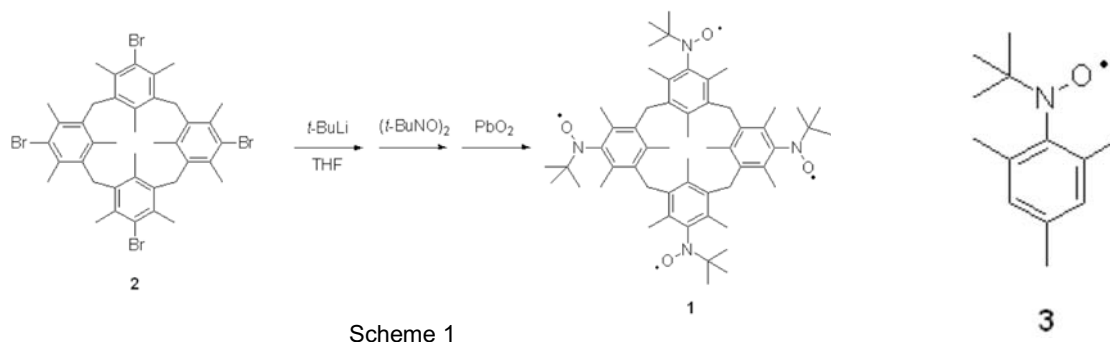


## 2D-ESTN分光法によるメタシクロファンニトロキシド テトララジカルの電子状態と分子構造

(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、超分子化学や配位化学において優れた包接及び配位機能をもつことから、高機能性化合物として重要な位置を占めている。大環状分子を分子磁性及びスピン化学の立場から検討することは、大環状分子が有する優れた機能性に新たな機能を付加し、新規複合材料としての可能性を広げる重要なアプローチと考えられる。我々はこれまで磁気的機能と包接機能を同時にもつ複合機能分子創製のための基礎研究として、スピン化学や分子磁性研究において重要なスピン源であるニトロキシドラジカルが典型的な大環状骨格を通してどのように相互作用するかに注目してきた。本研究では、ラジカル部位を4箇所有するテトララジカル **1** を分子設計・合成し、cw 及びパルス ESR 法を用いて電子状態、分子構造の詳細を初めて明らかにした。

【実験】メタシクロファンニトロキシドテトララジカル(分子 **1**)はまず、Klein らの合成法を用いてメタシクロファン Br 体(分子 **2**)を合成し、Scheme 1 に従って合成した[1]。化学同定は元素分析及び質量分析にて行った。Cw 及びパルス ESR スペクトル測定には、試料をトルエン溶媒に希釈し、脱気したものを用いた。また、分子 **1** の詳細な電子状態に関する知見を得るために、分子 **1** の構成要素であるメシチルニトロキシドモノラジカル **3** も、同様の手法を用いて合成した。



【結果と考察】Figure 1に分子**1**の結晶構造を示す。分子**1**に導入した多数のメチル基による立体障害によって、シクロファン骨格は剛直な構造を作り、ニトロキシドラジカル間(N-O $\cdot$ 間)は6.92 - 7.03 Å離れている。このような構造では、ラジカルサイト間の空間を介した双極子相互作用がかなり弱くなっていると考えられるため、大環状分子骨格を介した分子内の結合を介したスピン間相互作用を調べるのに適切であると考えられる。

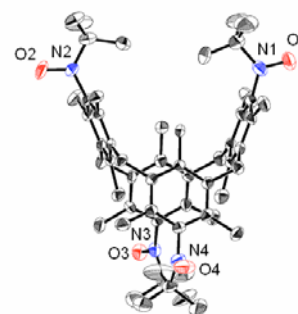


Figure 1. 分子 **1** の結晶構造

Figure 2 にトルエン溶媒中に希釈し、室温で観測した分子1のcw-ESRスペクトルを示す。Figure 2のスペクトルには、4つの窒素核に由来する明確な9本線が観測されており、4つのラジカルサイト間には、各ラジカルサイトの超微細相互作用よりもかなり強い交換相互作用が働いていることが分かった。分子1の超微細結合分裂定数 $A_{iso}$ 値は、0.33 mTであった。この値は分子1の構成要素である分子3の $A_{iso} = 1.33$  mTのほぼ1/4であり、

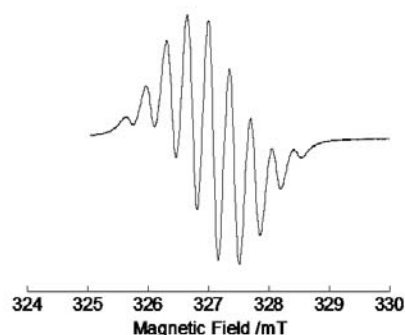


Figure 2. 分子1のcw-ESR スペクトル

スピ量子数の射影因子 $1/(2S)$ だけを考慮することにより理解できることから、分子3の $A_{iso}$ はニトロキシドラジカル部分のスピ密度分布に大きな変化はなく、

メタシクロファン骨格へのスピ密度の染み出しは比較的小さいと考えられる。極低温で観測した分子1のcw-ESRスペクトルには、微細構造に由来する $|\Delta Ms| = 1$ の許容遷移(Figure 3)及び $|\Delta Ms| = 2$ の禁制遷移は観測されたが、 $|\Delta Ms| = 3$ 及び4の禁制遷移は観測できなかった。このことは、メタシクロファンニトロキシドテトララジカルの $D$ 値が非常に小さく、 $|\Delta Ms| = 3$ 及び4の遷移確率が非常に小さくなっている

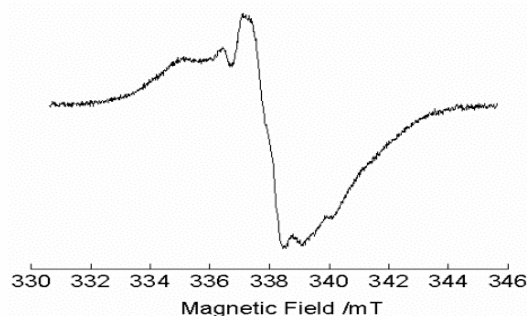


Figure 3. 分子1のcw-ESR スペクトル( $\Delta Ms = 1$ )

ことに対応している。分子1のスピ多重度を直接的に同定するために、パルスESR法を用いて、二次元電子スピニューテーション(2D-ESTN)スペクトルの測定を行った。Figure 4に、実測の2D-ESTNスペクトルを示す。a\_eのラインは、2D-ESTNスペクトルを各磁場においてスライスして得られたニューテーションピークの位置を示している。a\_eの位置の観測されるニューテーション周波数の比から、d, eの周波数成分は五重項種由来のESR遷移、a, b, cの周波数成分は、それぞれ二重項、三重項、四重項種由来のESR遷移であることがわかった。Figure 4の2D-ESTNスペクトルは極低温(4K)で観測していることから、分子1の4つのラジカルサイトは、大環状骨格を介して相互作用し、基底五重項高スピ状態を生成していると結論した。一方、観測された四重項状態以下の分子種は、前駆体の部分酸化によって生じた基底状態のモノ、ジ、トリラジカルに由来するものと考えられる。発表当日は、ESRスペクトルシミュレーション法から得られる $D$ 値を基に、分子1の分子構造について考察する予定である。

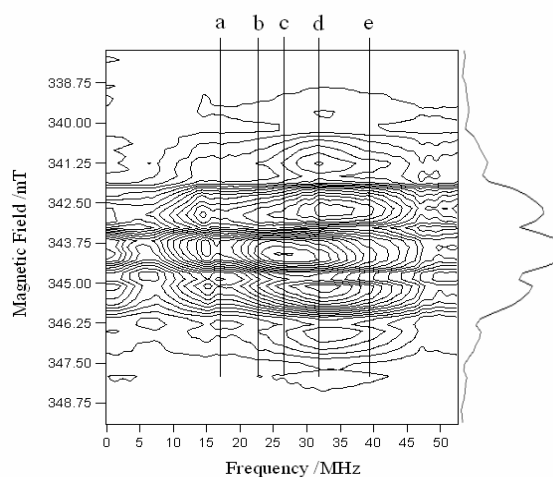


Figure 4. 分子1の2D-ESTN スペクトル