

様々な五員環骨格を持つ ニトロキシドラジカルの電子スピン密度分布

(北大院理) ○川橋保大, 丸田悟朗, 武田 定

【序】 有機ラジカルで金ナノ粒子を被覆することによって、金ナノ粒子を介したラジカル間の磁氣的相互作用を引き起こし、金属ナノ粒子に特異な表面磁性を付加できる可能性がある。このような有機ラジカルの候補として、環に直接S原子が結合した五員環構造を持つ、ニトロキシドラジカル (Fig. 1 TMTIO) を考えた。金属に結合した有機ラジカルからスピンの効率的に

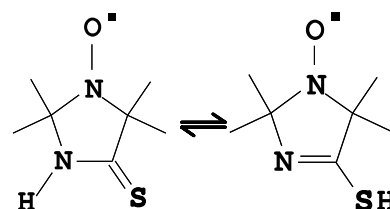


Fig. 1 TMTIO

金属原子に伝わるためには、有機ラジカル骨格の電子スピン密度分布が重要である。本研究では、TMTIO のチオン基にスピンの分極化が起きていて、金に電子スピンを誘起できる候補として適しているかを調べるために、TMTIO 類似の様々な五員環骨格をもつニトロキシドラジカルについて固体高分解能 NMR 測定と量子化学計算の二つのアプローチによって、各原子の超微細結合定数、SOMO の広がり傾向をつかむことで、その五員環骨格を持つニトロキシドラジカル自身の電子スピン密度分布の解明を目的とした。

【実験】 測定試料は TMTIO 類似のニトロキシドラジカル PROXYL (Fig. 2), TMCPRO (Fig. 3), TMCAR (Fig. 4) であり、マジック角回転法による固体高分解能 NMR 測定を行った。

PROXYL, TMCPRO, TMCAR, TMTIO に対して密度汎関数 (DFT) 法 (UB3LYP) を用いて計算を行った。

【結果と考察】

PROXYL, TMCPRO, TMCAR の ^1H , ^{13}C , ^{15}N -固体高分解能 NMR 測定を室温 (294K) で行った。それぞれの NMR スペクトルを Fig. 2, 3, 4 に示す。

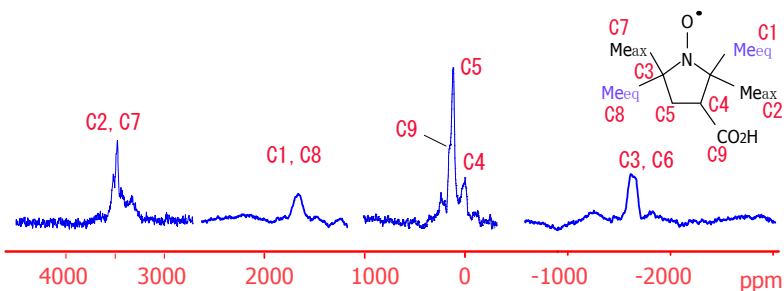


Fig. 2 PROXYL の ^{13}C -NMR スペクトル

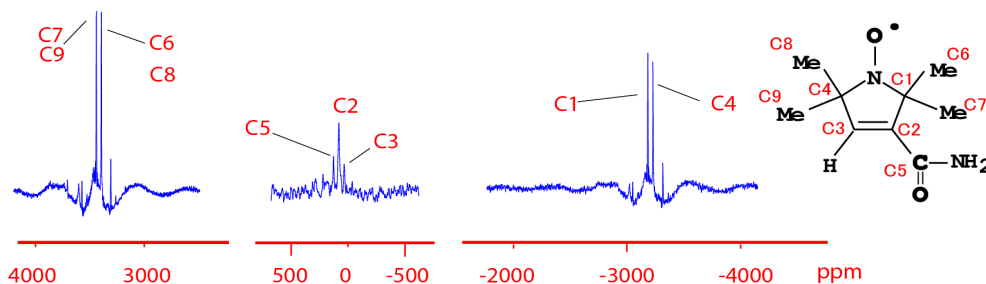


Fig. 3 TMCPRO の ^{13}C -NMR スペクトル

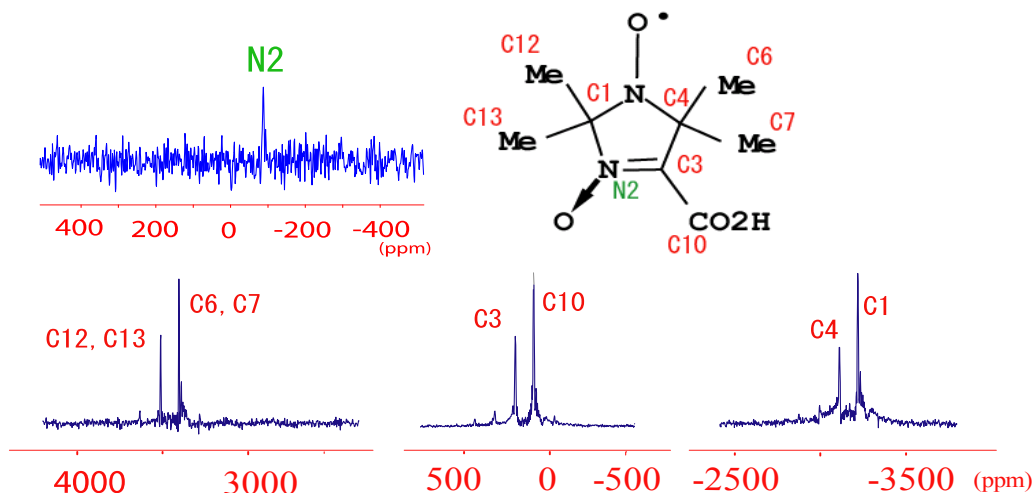


Fig. 4 TMCAR の ^{13}C -NMR スペクトルと ^{15}N -NMR スペクトル

密度汎関数法による計算結果から求めた超微細結合定数を参考にし、得られた PROXYL, TMCPRO, TMCAR の各 NMR スペクトルのピークの帰属を行った。

ニトロキシドラジカルの SOMO の大部分は、ニトロキシド基の $p(\pi^*)$ 軌道にあることが知られている。実験結果から、固体高分解能 MAS-NMR スペクトルより求められた超微細結合定数から、ニトロキシド基の電子スピンの五員環全体に染み出してきていることがわかる。そして環構造の違う三種類のニトロキシドラジカルにおいて、五員環骨格上の電子スピン密度分布の傾向に β 位で異なる点が見られた。まず、飽和環構造の PROXYL では β 位の炭素の超微細結合定数がともに正であることから β 位に SOMO が染み出してきている。 β 位が $\text{C}=\text{C}$ 結合を持つ TMCPRO では超微細結合定数がともに負であることから β 位が SOMO の節になっている。環にヘテロ原子を持つ TMCAR では、N: 正、C: 負であることから、N に SOMO が染み出してきていて、C が SOMO の節になっているということが分かった。

以上より、 β 位の原子の超微細結合定数を固体高分解能 MAS-NMR 測定から求めることで五員環骨格上の微視的な電子スピンの非局在化の様子を明らかにした。

また、ここで NMR 測定を行った PROXYL, TMCPRO, TMCAR について、実験値として得られた超微細結合定数と密度汎関数法を用いた理論計算値とでは、定性的に合致していた。このことから、理論計算から描かれる SOMO の確度が比較的高いと考えられる。分子軌道計算から描かれた TMTIO の SOMO の広がりを Fig.5 に示した。Fig.5 より、 β 位の窒素、チオン基に SOMO が染み出しているのが見える。このことより、TMTIO のチオン基にまで電子スピンの SOMO の染み出しによって非局在化していることが予想される。金ナノ粒子を介した有機ラジカル間の磁氣的相互作用発現する対象物として、TMTIO は有望であると考えられる。

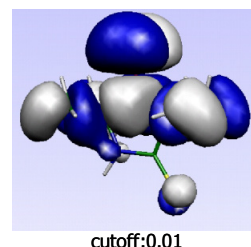


Fig. 5 TMTIO の SOMO の広がり