

演習 1.3 *o*-キノンアニオンラジカル (*o*-セミキノンイオンラジカル) の ESR スペクトルは図 1.21 に示すとおりであるが、これを解所し、超微細結合定数を決定せよ。*o*-キノンの LCAO MO 法のエネルギーの低い方から 4 番目、および 5 番目の分子軌道は次のようである。

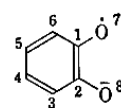
π -近似 (単純 Hückel) で



図 1.21 *o*-キノンアニオンの hfs

$$\phi_4 = 0.2115(\chi_1 - \chi_2) - 0.5762(\chi_3 - \chi_6) - 0.3041(\chi_4 - \chi_5) - 0.1755(\chi_7 - \chi_8)$$

$$\phi_5 = 0.4758(\chi_1 + \chi_2) + 0.1444(\chi_3 + \chi_6) - 0.3855(\chi_4 + \chi_5) - 0.3227(\chi_7 + \chi_8)$$



[カップリングの説明と結合定数の算出]

[結合定数の帰属]

学籍#

氏名

- 【1】ジピリジルテトラジンのアニオンラジカルとその希薄溶液の ESR スペクトルを下图に示す。このスペクトルから、不対電子は両端のピリジン環へはほとんど分布していないことがわかるという。シグナルの本数と相対強度を合理的に説明しなさい。窒素の核スピンは $I=1$ である。(データは W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127 による)



[カップリングの説明と結合定数の算出]

[結合定数の帰属]

- 【2】ビラジカルに一重項-三重項平衡が成立つとき（右図）、磁化率が以下の式で表されることを導け。

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-\Delta E/kT)}$$

	多重度	磁化率寄与
$S=0$	$2S+1 = 1$	$S(S+1) = 0$
$S=1$	$2S+1 = 3$	$S(S+1) = 2$

多準位へボルツマン分布して磁化率が与えられる次の一般式（van Vleck 式）を参考にしてよい。

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \frac{\sum S(S+1)(2S+1)\exp(-E_i/kT)}{\sum (2S+1)\exp(-E_i/kT)}$$

[導出]