

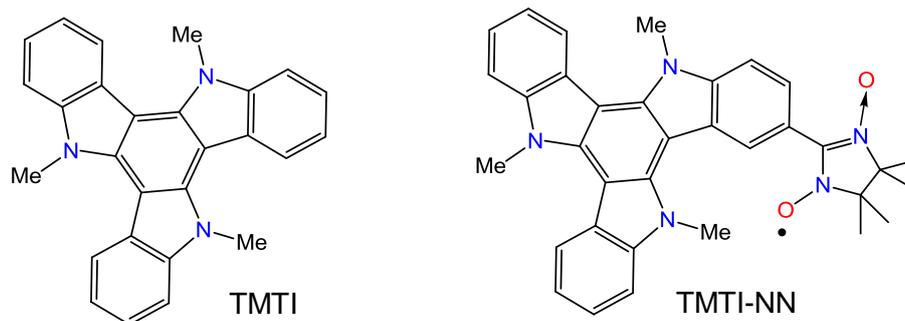
4P-041

安定ラジカル種を置換した環状インドールトリマー誘導体の電子構造と物性
(名大院理¹, 名大物質国際研²) 石井 雄大¹・松下 未知雄¹・阿波賀 邦夫^{1,2}

Electronic structures and magnetic properties of novel indole trimers carrying nitronyl nitroxides

(¹Dept. of Chemistry & ²RCMS, Nagoya Univ.) Yudai Ishii¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga^{1,2}

【序】 環状インドール 3 量体¹ (TI) は三回対称性の平面π共役系を有する分子構造を持ち、これまでの研究においてその分子結晶における比較的高いホール輸送機能や、縮退したフロンティア軌道を反映した多重項酸化種の生成などが見出されている²。本研究では TI 誘導体である *N*-メチルインドールトリマー (TMTI) に安定ラジカル種であるニトロニルニトロキシドを置換したドナーラジカル TMTI-NN を合成し、その電子構造と磁氣的性質を検討した。



【実験】 TMTI-NN は TMTI に Vilsmeier 反応によりホルミル基を導入した後、2,3-Bis(hydroxyl amino)-2,3-dimethylbutane と反応させ、酸化鉛(IV)で酸化することにより合成した。[MS m/z : 542.33(M^+), calcd, 542.26 for $C_{34}H_{32}N_5O_2$.]

【結果と考察】 TMTI-NN は緑色の粉末として得られ、ベンゼン溶液では青色を呈した。ベンゼン溶液の ESR スペクトルはニトロニルニトロキシドに特徴的な 1:2:3:2:1 の 5 重線を与えた($g = 2.0059$, $a_N = 0.7551$ mT)。TMTI-NN のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、図 1 に示す通り、 $E_{1/2} = 0.40, 0.59, 1.02$ V に 3 つの酸化還元波を示した。ドナー母骨格である TMTI のボルタモグラムとの比較から、1 波目が TMTI に、2 波目がニトロニルニトロキシドラジカルに由来するピークであると帰属できる。図 2 に密度汎関数法により求めた

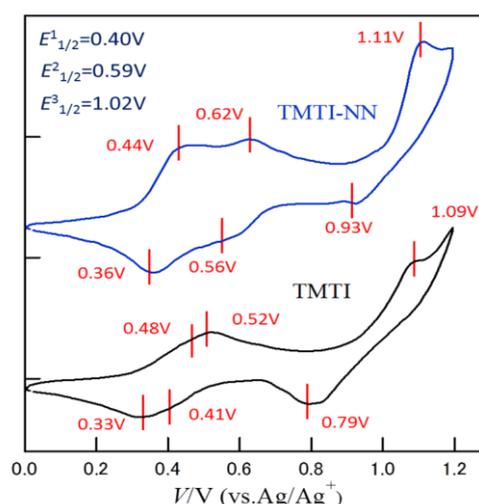


図 1. TMTI-NN のサイクリックボルタモグラム 電解質: 0.1M $n-Bu_4N^+ClO_4^-/CH_2Cl_2$, 掃引速度: 100mV/s

TMTI-NN の分子軌道を示す。フロンティア軌道は TMTI に由来しているものの、NN基の置換により軌道の縮退が解けており、さらにスピン分極を受けていることが分かる。また、SOMO のエネルギーは HOMO よりも低く、これらの特徴は CV の結果とも対応している。

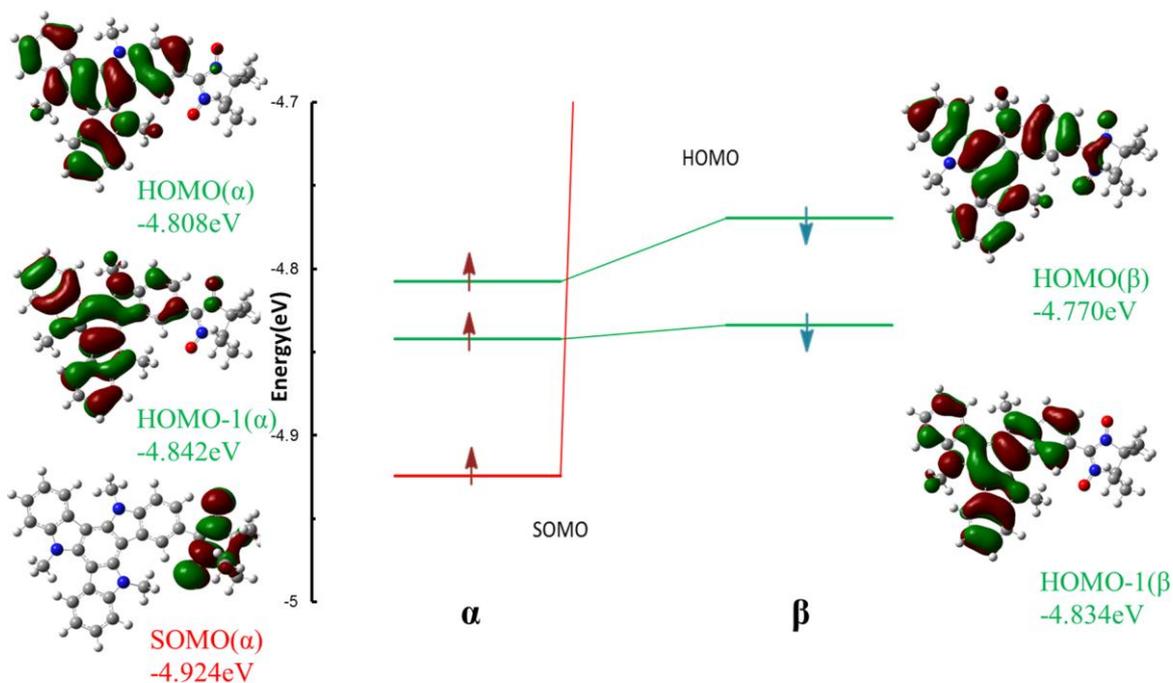


図 2. TMTI-NN のエネルギー準位と分子軌道(UB3LYP/6-31G*)

次に TMTI-NN と TCNQ のベンゼン溶液を混合し、蒸発法により電荷移動錯体の調製を試みた。得られた茶色の粉末について、TCNQ の C-N 伸縮振動の波数 (2215 cm^{-1}) から電荷移動度を求めたところ、0.27 と見積もられた。また固体反射スペクトルの測定においては 1 eV 付近に電荷移動吸収帯が観測された (図 3)。これらの特徴は TMTI の TCNQ 錯体とよく対応している。この錯体の磁化率を測定したところ、ワイス定数 $\theta = -1.7 \text{ K}$ の弱い反磁性的な相互作用が認められた。この値は TMTI-NN の値 $\theta = -1.1 \text{ K}$ と同程度の値であり、電荷移動錯体の形成による顕著な影響は見られなかった。電荷輸送特性についても議論する。

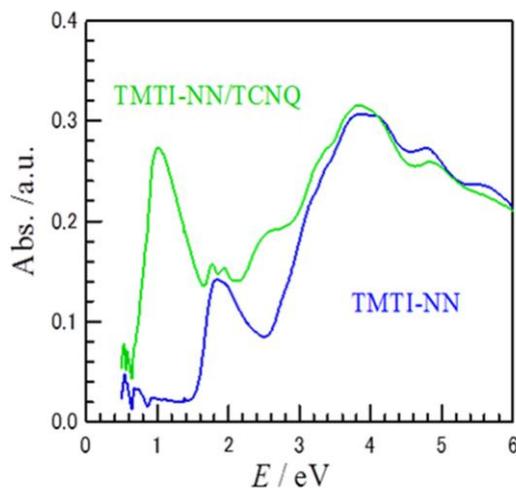


図 3. 固体反射スペクトル

References

1. N. Robertson, S. Parsons, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
2. 小木曾 達哉、松下 未知雄、阿波賀 邦夫, 第4回分子科学討論会 **2010**, 3C07.