

## 4P-053

3つのニトロニルニトロキシド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<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>) 石井 雄大<sup>1</sup>・松下 未知雄<sup>1</sup>・阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

### Electronic structures and magnetic properties of novel indole trimers carrying 3 nitronyl nitroxides

(<sup>1</sup>Dept. of Chemistry & <sup>2</sup>RCMS, Nagoya Univ.) Yudai Ishii<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【序】環状インドール3量体 (TI)<sup>1</sup> は三対称性の平面π共役系を持ち、その誘導体においては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<sup>2</sup>。本研究では TI 誘導体である *N*-エチルインドールトリマー (TETI) に安定ラジカル種であるニトロニルニトロキシド (NN) を3つ置換したドナーラジカル TETI-3NN を合成し、その電子構造と磁気的性質を検討した。

【結果と考察】TETI-3NN は TETI に Vilsmeier 反応によりホルミル基を導入した後、2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane と反応させ、酸化鉛(IV)を用いて酸化することにより合成した。

[MS  $m/z$ : 894, calcd, 894.47 for C<sub>51</sub>H<sub>60</sub> N<sub>9</sub>O<sub>6</sub><sup>3+</sup>.]

TETI-3NN のベンゼン溶液は青色を呈し、ESR スペクトルは6個の等価な窒素原子に基づく13本の超微細分裂を与えた。  
( $g = 2.0071$ ,  $a_N = 0.244 \text{ mT (6N)}$ )。図2に

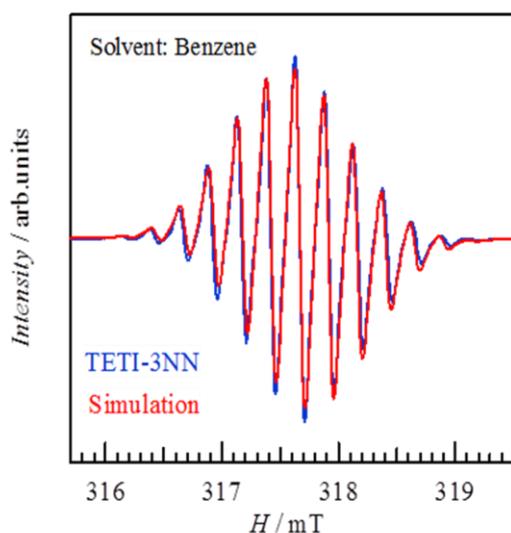


図1. TETI-3NN の ESR スペクトル

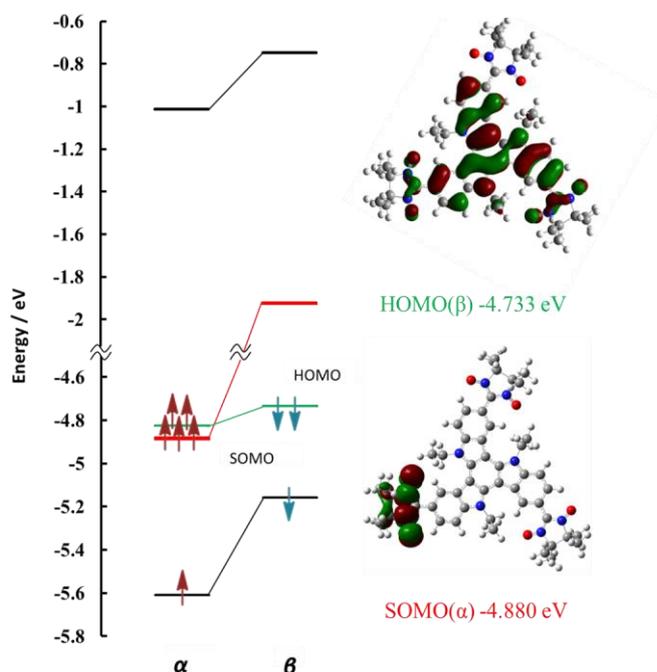
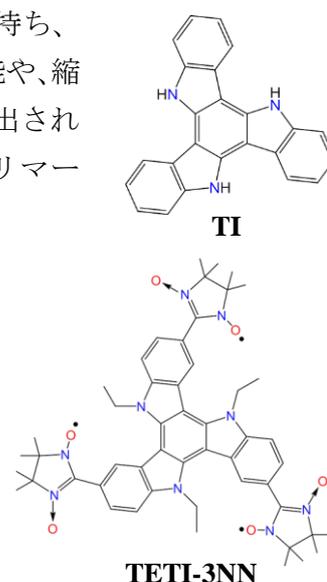


図2. TETI-3NN のエネルギー準位と分子軌道(UB3LYP/6-31G\*)

密度汎関数法により求めた **TETI-3NN** の分子軌道を示す。**SOMO** は NN 部に局在しているが、そのエネルギーは **TETI** に由来する **HOMO** のエネルギーを下回っている。また、**HOMO** は **SOMO** の存在によりスピン分極を受け、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンで軌道エネルギーが分裂している。この分裂幅 ( $E_{\text{HOMO}(\alpha)} - E_{\text{HOMO}(\beta)}$ ) は NN が1つ置換したものや、2つ置換したものと比較すると大きく、同じスピン源を用いてもスピン数を増やすことでスピン分極を高められることを示唆している(表 1)。

**TETI-3NN** の微分パルスボルタンメトリーを測定したところ、第 1 酸化波は 2 波目、3 波目より大きく、ピークの積分比は 3.5:1:1 と求められた。ドナー母骨格である **TETI** と NN 部位の参照物質である **Ph-NN** の第一酸化還元電位の差が 60 mV と近いことから、**TETI-3NN** の 1 波目のピークには **TETI** と NN の両方のピークが含まれていることが示唆される(図 3)。

次に、**TETI-3NN** について、電解質溶液中で電位を走査しながら UV-vis スペクトルを測定した結果を図 4 に示す。電位が 1.0~1.5 V の範囲で 2.0 eV 付近及び 3.6 eV 付近のピークが減少し、2.9 eV 付近のピークが増大する挙動が見られ、それぞれ、NN、母骨格の **TETI**、及び **TETI** のイオンラジカル種の吸収ピークに帰属される。これらの結果はドナー一部とラジカル部の両方で酸化が起きていることを示している。このことは、溶媒効果を考慮した計算においては **SOMO** と **HOMO** のエネルギーが 70 meV 以下まで接近することからも支持される。固体の磁性、及び電荷輸送特性についても議論する。

表 1. TMTI-*n*NN の HOMO( $\alpha$ )と HOMO( $\beta$ ) 及びエネルギー差

NN	$E_{\text{HOMO}(\alpha)}$ / eV	$E_{\text{HOMO}(\beta)}$ / eV	$E_{\alpha-\beta}$ / eV	$E_{\alpha-\beta}$ / K
1	-4.799	-4.759	0.041	470.4
2	-4.798	-4.731	0.067	779.8
3	-4.823	-4.737	0.085	991.3

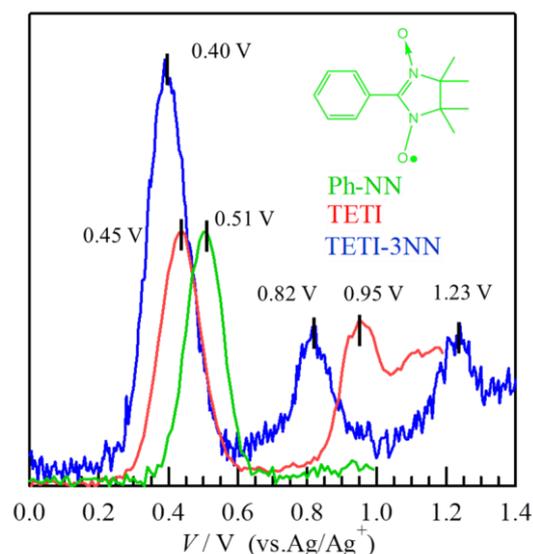


図 3. TETI-3NN, TETI, Ph-NN の微分パルスボルタンメトリー(電解質: 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>N·ClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

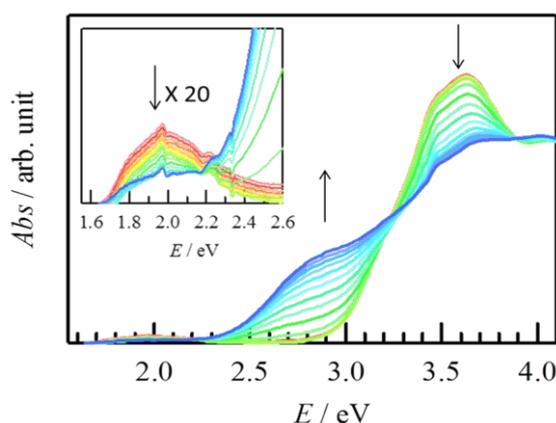


図 4. TETI-3NN の電解吸収スペクトル ( $E=0.0\sim 2.0\text{V}$  vs. Ag/AgCl, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>N·ClO<sub>4</sub>)

## 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.