

### 3つのニトロニルニトロキシドを置換したインドール3量体における 軌道対称性と磁場効果

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物国セ<sup>2</sup>) ○松下 未知雄<sup>1</sup>・石井 雄大<sup>1</sup>・阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

Orbital symmetries and magnetic field effects in a symmetric indoletrimer carrying three nitronyl nitroxides

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

【序】環状インドール3量体 (TI)<sup>1</sup> は三回対称性の平面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) を三回対称性を保つように3つ置換したドナーラジカル TETI-3NN<sup>3</sup> について、その電子構造と磁場効果の検討を行った。

【結果と考察】図1に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 部に局在している一方、HOMO は TETI 骨格を含めた分子全体に分布している。また、SOMO の被占有準位のエネルギーは HOMO を下回っている。この際、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。これらの特徴から、この分子はスピン分極ドナーとみなすことができる。一方、この分裂幅( $E_{\text{HOMO}(\alpha)} - E_{\text{HOMO}(\beta)}$ )は NN が1つ置換した分子 (TETI-1NN) 及び2つ置換した分子 (TETI-2NN) 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)。

表1. TETI-*n*NN における HOMO( $\alpha$ )と HOMO( $\beta$ )のエネルギー及びその差

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

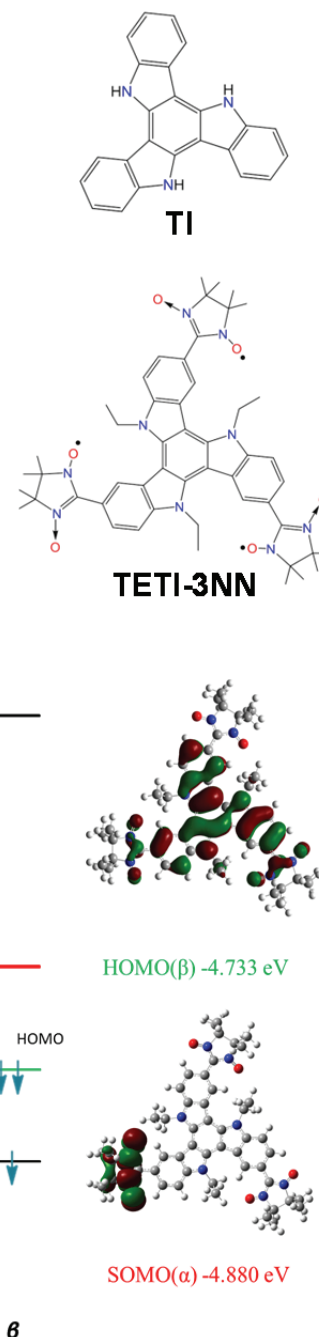


図1. TETI-3NN のフロンティア軌道 (UB3LYP/6-31G\*)

この電子構造を確認するため、**TETI-3NN** の微分パルスボルタンメトリーを測定した結果を図2に示す。第1酸化波は2波目、3波目より大きく、ピークの積分比からそれぞれ4:1:1電子の酸化還元と求められた。第1酸化波にはドナー母骨格 (**TETI**) と3つの NN 部位の両方の寄与があることが判る。理論計算による予測では **TETI** に由来する HOMO のエネルギーが最も高いものの、参照物質である **TETI** と **Ph-NN** の比較においても第1酸化還元電位の差は 60 mV と小さいことから、室温溶液中では同時に観察されているものと考えられる。この電気化学セルを電磁石中に導入し、0.7 T の静磁場を印加したところ、磁場の印加の有無によりピーク位置のシフトが見

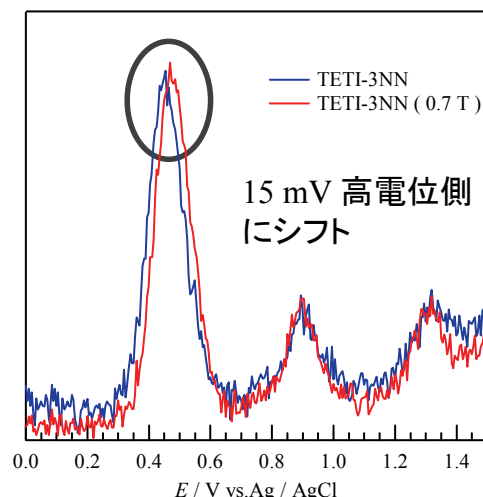


図2. **TETI-3NN** の DPV (WE,CE:Pt, Electrolyte: 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>N·ClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

られた。シフトが見られたのは第1酸化のみで、2波目以降には有意な差は見られなかった。

**TI**骨格においては、三回対称性に基づいてHOMO及びLUMOがそれぞれ縮退しているが、**TETI-3NN** においては3つのニトロニトロキッドが三回対称性を保つように導入されているため、これらのフロンティア軌道の縮退状態は保たれている。しかしながら、これはすべてのスピンの整列した場合の話である。3つのラジカル間の相互作用は非常に弱いため、室温溶液中においては常磁性であり、平均的には1つのスピンの他の2個と反平行になった  $s = 1/2$  の状態とみなすことができる。このような状態を仮定して理論計算を行ったところ、分子全体の生成エネルギーは変わらないものの、HOMOの縮退が解け、高エネルギー側の軌道は縮退状態に比べて 37 meV シフトした(図3)。このことは、磁場の印加により酸化還元電位が高電位側にシフトしたと整合性がある。通常では 0.7 T の磁場では室温でスピン整列を生じさせることは困難と考えられるものの、スピンの符号の反転による対称性の変化と連携することで物性の制御が可能であれば大変興味深い。この系の固体試料の磁気抵抗についても報告する。

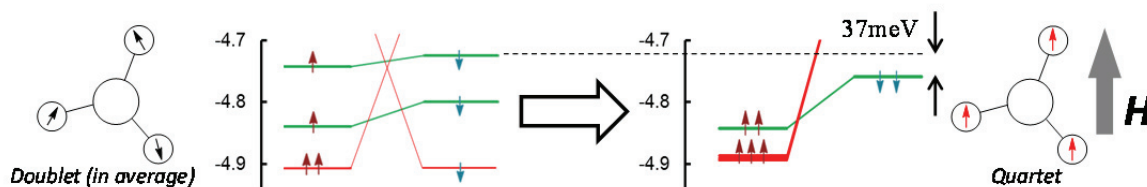


図3.  $s = 1/2$  及び  $s = 3/2$  状態における **TETI-3NN** のフロンティア軌道(UB3LYP/6-31G\*)

## References

1. N. Robertson, S. Parsons, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **10**, 2043 (2000).
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 3C07 (2010).
3. 石井雄大、松下未知雄、阿波賀邦夫、第7回分子科学討論会 4P053 (2013).