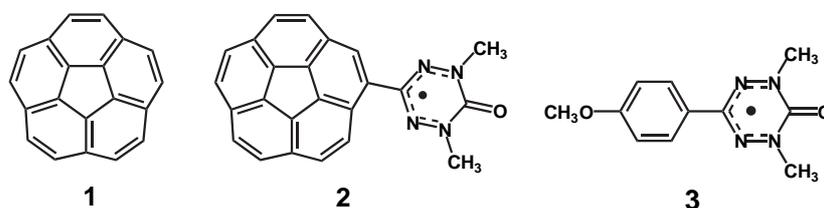


# 1Pp137 オキソフェルダジリ置換曲面 $\pi$ 共役分子コラヌレンの電子構造

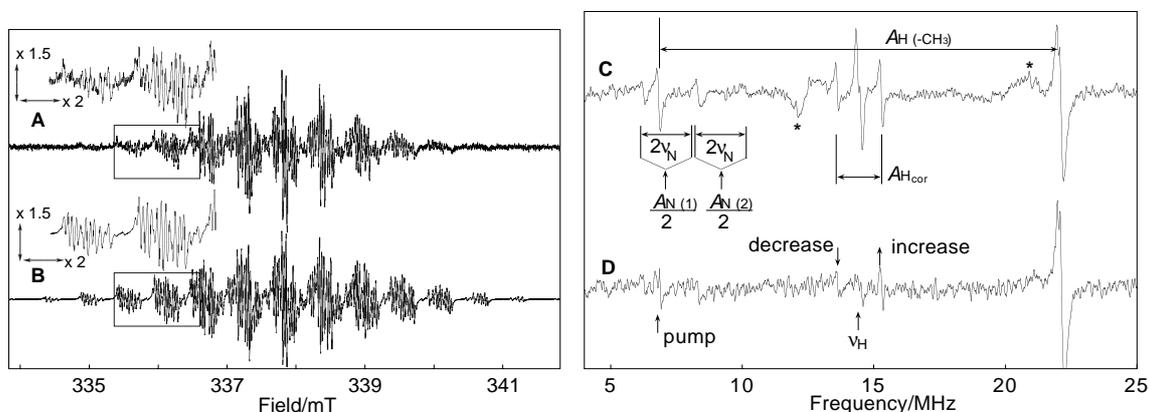
(阪大院理・阪市大院理・科技団 さきがけ) 西田辰介・森田 靖・小林忠弘・福井晃三・佐藤和信・塩見大輔・工位武治・中筋一弘

当研究室ではこれまでにフェナレニル骨格を基盤とした多様な安定有機中性ラジカルの合成・単離、そして物性の解明に成功してきた [1]。これらはいずれも広い平面 $\pi$ 共役系を有しており、大きなスピンの非局在化と反応活性部位の立体保護により空気中でも安定に取り扱うことができる分子である。一方、こうした平面 $\pi$ 共役分子とは異なり、フラレンなどを代表とする曲面 $\pi$ 共役系を有する分子が新しい機能性材料の構成成分として材料科学の観点から近年注目されている。新しい機能性物質の開発には分子の詳細な電子構造の理解が必要不可欠であるが、これらの分子の電子構造についてはまだ不明な点が多い。そこで我々は平面 $\pi$ 共役系分子についての研究で得られた多くの知見を基にして曲面 $\pi$ 共役系を有する安定中性ラジカルを用いた研究を行った。過去に曲面構造を有する中性ラジカルの研究例はいくつか報告されているが、それらはフラレンを基盤としたものがほとんどであり、安定性も低く詳細な物性の測定は行われていない。我々は、フラレンの構成ユニットである曲面分子コラヌレン **1** に安定中性ラジカルである 6-オキソフェルダジリ誘導体を導入した新規曲面 $\pi$ 共役型中性ラジカル **2**

を設計・合成した。これまでにラジカル **2** の合成と予備的な ESR 測定結果についてすでに報告した



[2]。今回は **2** の電子構造について議論するために、電子スペクトルや CV 測定を行ったので詳細な ESR スペクトルと合わせて報告する。



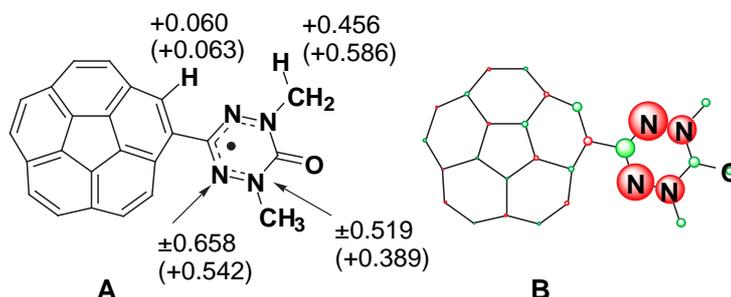
**Fig. 1.** Observed hyperfine ESR spectrum at 293 K (A) and a simulated spectra (B), ENDOR spectra at 270 K (C; “\*” shows artifacts of the spectrometer), TRIPLE (D; pump frequency, 6.81 MHz) spectra at 270 K for **2** in a toluene ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) and microwave frequency used for ESR measurement was 9.477225 GHz. Observed  $g$ -value is 2.0041.

ラジカル 2 は固体状態では室温下空気中でも 2~3 週間は大部分がラジカルとして存在し、また溶液状態でも脱気溶媒中では室温で長期間安定に存在する。トルエンを溶媒としてこの

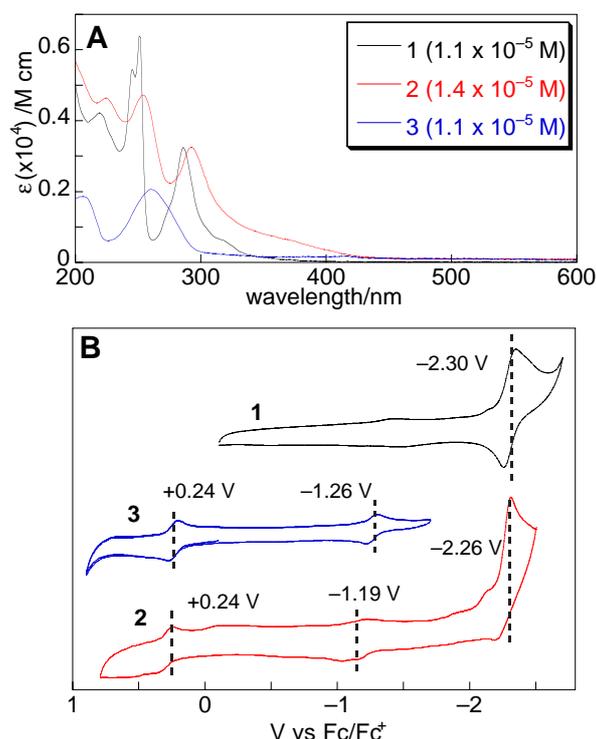
ラジカルの ESR 測定を行ったところ、複雑なスペクトルが得られた (Fig. 1A)。ENDOR スペクトル (Fig. 1C) の測定からはフェルダジル部位のメチル基プロトンと窒素原子に由来する超微細結合定数だけでなく、コラヌレン環上のプロトンに由来する超微細結合定数も決定

することができた。また、TRIPLE スペクトル (Fig. 1D) からは二種類のプロトンの超微細結合定数の相対符号も決定することができた。これらの値を基にシミュレーションを行ったところ実測のスペクトルをよく再現することができた (Fig. 1B)。その結果、スピン密度は 6-オキソフェルダジル部位だけでなくコラヌレン環上にも非局在化していることが明らかになった。密度汎関数法による理論計算もこの結果を支持している (Fig. 2)。

電子スペクトル測定からラジカル 2 の吸収スペクトルは母体 1 に比べて長波長シフトしていることが分かった (Fig. 3A)。また、CV 測定からは 2 の還元電位は 1 と同程度であったが、フェルダジル部位の酸化還元波はメトキシフェニル置換 6-オキソフェルダジル誘導体 3 とは異なった (Fig. 3B)。これらの結果から、2 はコラヌレン部位とフェルダジル部位の間に弱いながらも電子的な相互作用があることが分かった。



**Fig. 2.** Hyperfine coupling constants (hfccs) for 2 (A). The values are observed hfccs. The values in parenthesis are calculated hfccs.  $\pi$ -Spin density distribution of 2 calculated by UBLYP/6-31G\*\*//UBLYP/6-31G\*\* method. Red and green circles denote positive and negative  $\pi$ -spin density.



**Fig. 3.** UV-vis spectra in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution (A), cyclic voltammograms in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution ( $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) (B) for 1, 2 and 3. CV were measured with TBAP as a supporting electrolyte at room temperature. Scan rate was 0.1 V/s. Final results were calibrated with the ferrocene/ferrocenium couple.

[1] Our recent studies, see: (a) Morita, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4825. (b) Morita, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1793.

[2] 小林忠弘 他, 日本化学会第 83 春季年会講演予稿集, vol II, 3PA-075, p1454 (2003).