

## 高スピン型ベンゼノイド縮環炭化水素系の設計

(九大院・総理工<sup>\*,\*\*</sup>) 久富悠<sup>\*</sup>、青木百合子<sup>\*\*</sup>

【序】トリアンギュレンに代表されるような三角形型の基本骨格を持つ非ケクレ型ベンゼノイド縮環炭化水素系は、有機磁性体としての可能性に富むため、近年理論、実験両方面からこの系の研究が精力的になされている。トリアンギュレン誘導体に関しては実際に合成されており、基底3重項状態を持つことが実験的に確認されている〔1〕,〔2〕。その骨格となる三角形型の非ケクレ型ベンゼノイド縮環炭化水素(以下三角形分子と記す)に関して、Ovchinnikovらは荷電子結合(VB)法により、分子サイズに比例するスピン量子数を持つことを予見している(図1)〔3〕。しかし、トリアンギュレンを除いて〔4〕三角形分子の基底多重項状態安定性の定量的評価はなされていない。従って、本研究では

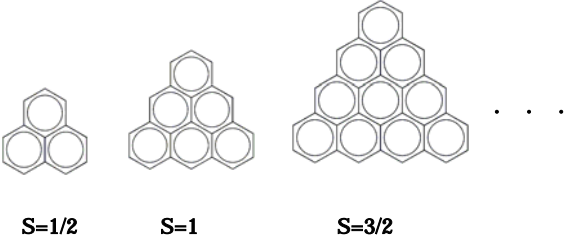


図1 三角形分子のスピン量子数

三角形分子がサイズの増加と共に基底多重項状態安定性が増すことを示し、さらに三角形分子を基本骨格として分子内、分子間高スピンネットワーク系の構築を試みる。

【方法】本研究では単純ヒュッケル分子軌道法のNBMO法に基づく有機強磁性高分子の理論的設計方法として提案している0-\*結合ルール〔5〕を用いて、Ovchinnikovらとは異なるアプローチで三角形分子が基底多重項状態を持ち、サイズ上昇に伴い分子内平行スピン数が増えることを定性的に予想した。さらに、これらの三角形分子の基底多重項状態安定性を対象となる分子の基底状態に対して最も大きく寄与する電子配置を全て含んだMCSCF法(CAS(N,N)、Nは分子中に含まれるラジカル数を示す)により定量的に評価した。さらに三角形分子同士の分子間強磁性相互作用についても検討した。

### 【結果と考察】

#### A. 三角形分子の分子内平行スピン

三角形分子はフェナレンと奇ポリエンラジカルをユニットとして、ユニット間で図2左のように結合して出来た分子と考えることができる。各ユニットラジカルはモノラジカルなので1つの非結合性軌道(NBMO)を持つ。0-\*結合ルールによると、ラジカルユニット同士が結合する際に、NBMOの軌道係数を持つ部位(\*)と持たない部位(0)で結合すれば、それぞれに含まれるNBMOの軌道エネルギーが保たれることが証明される。しかもDisjoint型となるため、新しく出来た分子内でユニットラジカル間に強磁性相互作用が働くことがわかっている。今、図2左のように三角形型にユニット同士を結合させたとき、ちょうどユニット同士が0と\*の位置で結合しているため、新しく出来た三角形分子中で構成ユニットラジカル間に強磁性相互作用が働くことが0-\*結合ルールから予想できる(図2右)。従って、ユニットが1つ結合する毎に、新しく得られた三角形分子中で並行スピンの数が1つ増える。結果的に三角形分子はサイズが大きくなればなるほど分子内並行スピンの数が増え、磁性が増していくという性質が期待できる。この性質は三角形型の幾何学的対称性を持つグラフェンシートのみを発現するものであり、四角形型や菱

形のものにはこのような性質は生じない。

電子相関効果を含めた高精度分子軌道法により多重項状態安定性を定量的に評価するため、MCSCF 法により、同一分子の多重項状態(HS)と低多重項状態(LS)のエネルギーを比較した。図 3 より、いずれのサイズの三角形分子も  $E(LS - HS) \gg 0$  であり、分子のサイズ(炭素数)に比例して  $E(LS - HS)$  の値が増加していることが確認できた。

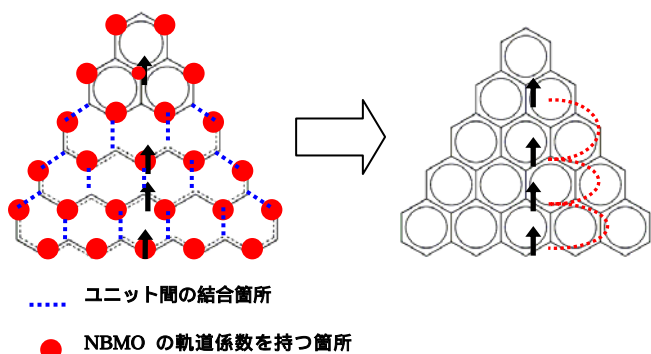


図 2 三角形分子(右)の構成ユニットラジカル(左)

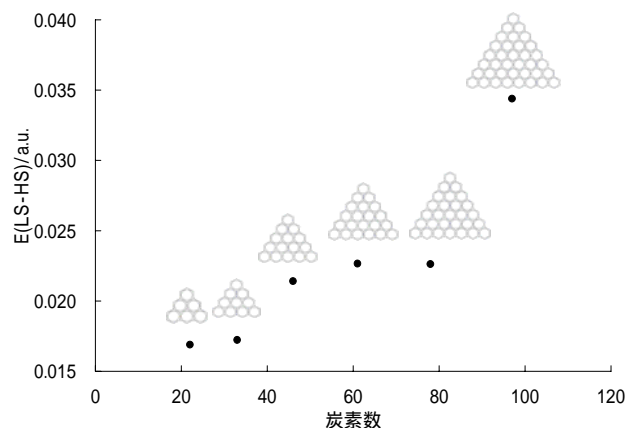


図 3 三角形分子の含有炭素数に対する  $E(LS-HS)$  の値

## B. 三角形分子の分子間平行スピン

三角形分子を有機ラジカルユニットとして、ユニット同士を 0 の位置と \* の位置が重なるように配列した場合、最短距離にある炭素間だけ考慮したヒュッケル法の枠内ではそれぞれの NBMO レベルは保存されている。ここでは 0 - \* 結合ルールから基底 3 重項状態を持つと予想されるフェナレニルのダイマーモデル(図 4)を考える。このモデルは従来の分子間強磁性相互作用の予想理論としての McConnell の理論〔6〕からも、ラジカルユニット間に強磁性相互作用が働くことが期待できる。MCSCF 法を用いて 1 重項状態と 3 重項状態のエネルギー差を評価した(図 5)。グラフより、分子間距離  $r=2.0 \sim 2.5$  で  $E(S-T) \gg 0$  であることがわかる。

より大きな三角形分子とその集合体において、イジングモデルに基づいた計算とも組み合わせ、実際に強磁性を示す可能性のある系を設計する予定である。

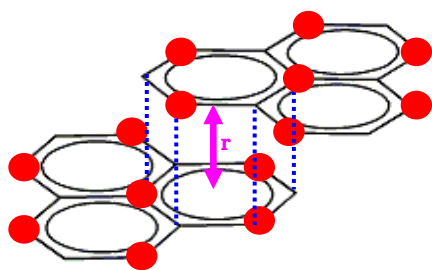


図 4 ダイマーモデルの分子間配列

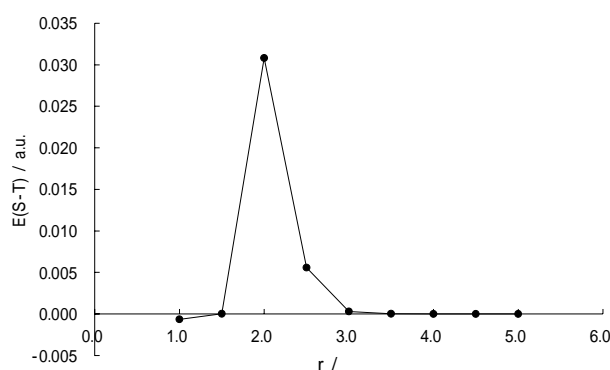


図 5 分子間距離 r に対する  $E(S-T)$  の計算値

【参考文献】〔1〕Allinson, G et.al. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 2062-2064. 〔2〕J, Inoue et.al. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12702-12703. 〔3〕A. A. Ovchinnikov et.al. Theoret. Chim. Acta 47, 297. 〔4〕Bearpark, M et.al. J. Chem. Phys. Lett. 1994, 217, 513-519. 〔5〕Y. Aoki et.al. Int. J. Quantum Chem., 74, 491-502 (1999). 〔6〕H. M. McConnell et.al. Proc. R.A. Welch Found. Chem. Res., 11, 144 (1967).