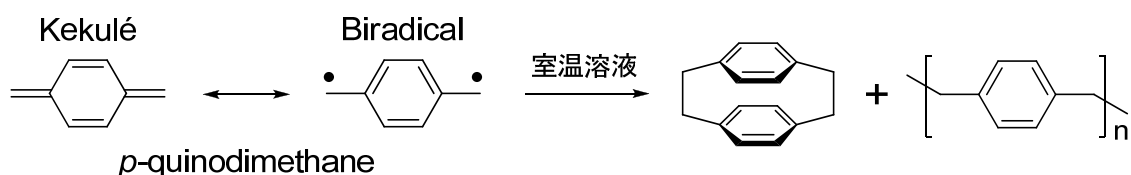


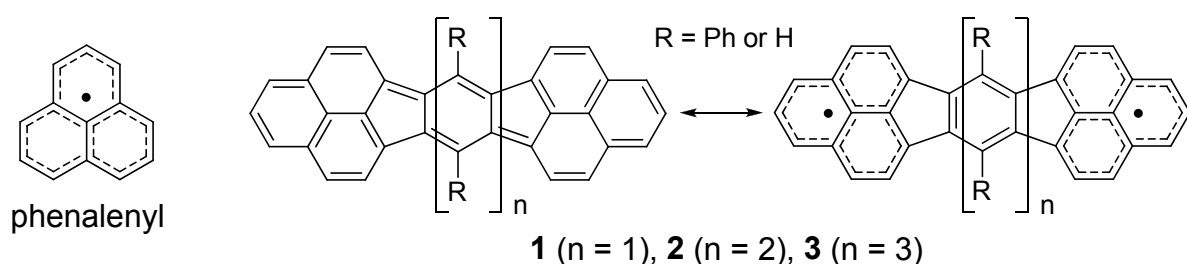
ビスフェナレニル型一重項ビラジカル種の電子構造

(阪大院理、阪大院基礎工*、分子研**) 清水章弘、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、
○久保孝史、中野雅由*、売市幹大**、薬師久彌**

【序】閉殻構造 (Kekulé 構造) が書けるにもかかわらず、ビラジカル的な挙動を示す化合物はビラジカロイドと呼ばれ、古くからその電子構造や反応性が注目されてきた。近年の量子化学の発展の手助けもあり、ビラジカロイドの基底状態は、二つの不対電子が反並行スピンの関係を保ったまま空間的に異なる場所に存在するという一重項ビラジカルの電子構造であることが明らかになりつつある。代表的なビラジカロイド、すなわち一重項ビラジカル種である *p*-キノジメタンは、低温希薄溶液中では安定に存在するものの、室温まで昇温するとビラジカル的な反応が起こり、速やかに二量化あるいは多量化することが知られている。CASSCF(2,2)計算ではわずか 10%程度のビラジカル性しか持たない *p*-キノジメタンのこの特異な反応性に注目し、我々は一重項ビラジカル種を安定に単離することで、ビラジカル性格を有する閉殻分子の集合状態における不対電子間相互作用の解明を行っている。



【結果と考察】一重項ビラジカル種を安定化するには、ビラジカル極限構造式中に現れる不対電子を非局在化させればよい。我々は前出の *p*-キノジメタンと、フェナレニルという不対電子の高い非局在化能を有する環を融合することにより、熱力学的に安定化された一重項ビラジカル種 **1**, **2** の合成・単離に成功している [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 81]。これらの化合物は、結晶中で炭素の van der Waals 半径の和を大きく下回る距離で π - π 接触しており、Kekulé 構造が書ける分子でありながら分子間に不対電子間相互作用が働いていることが明らかとなっている。一方で分子内にも不対電子間相互作用が残っていることから、不対電子間相互作用は分子内と分子間で共存することになり、その結果固体の電子スペクトルは溶液よりも大幅な低エネルギー領域に吸収を与えている。この分子集合状態における不対電子間相互作用の共存こそ、一重項ビラジカル種の大きな特徴といえる。



今回我々は、一重項ビラジカル種の分子間相互作用をより積極的に評価する目的で、分子中央にアントラセン環を有するビスフェナレニル分子 **3** を分子設計・合成した。CASSCF(2,2)計算から見積もった **1**, **2**, **3** のビラジカル性はそれぞれ 30%, 50%, 68% である。**3** は市販の 1-クロロメチルナフタレンを出発物質として、13 段階で合成した。難溶解性である **3** の黒色結晶の X 線構造解析を行ったところ、結晶中では **1**, **2** の積層様式同様、フェナレニル環同士が 3.15 Å という非常に短い距離で $\pi-\pi$ 接触しており (Figure 1)、分子間に不對電子間相互作用が働いていることが明らかとなった。非常に興味深いのは、**1**, **2**, **3** とビラジカル性を大きくさせるに従い、溶液 (すなわち単分子) の最長波長吸収帯は長波長シフトするのに対し、固体 (分子集合体) では短波長シフトすることである (Table 1)。

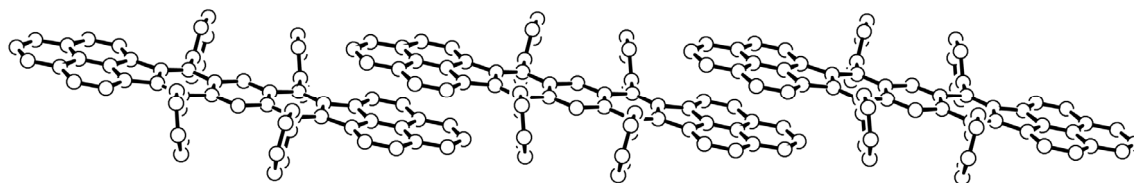


Figure 1. 化合物 **3** の積層構造 (一次元鎖)

Table 1. 化合物 **1**, **2**, **3** の溶液および固体の電子スペクトルにおける最長波長吸収帯

化合物	溶液	固体	シフト量
IDPL, 1	746 nm (13404 cm ⁻¹)	1470 nm (6802 cm ⁻¹)	6602 cm ⁻¹
NDPL, 2	866 nm (11547 cm ⁻¹)	1278 nm (7824 cm ⁻¹)	3723 cm ⁻¹
ADPL, 3	1004 nm (9960 cm ⁻¹)	1111 nm (9000 cm ⁻¹)	960 cm ⁻¹

ビラジカル性が大きいということは、不對電子が収容されていた二つの不對電子軌道 (SOMO) 間の相互作用が弱いということを意味しており、結果的に系の HOMO-LUMO エネルギー差が小さくなるため、単分子の吸収帯はビラジカル性の増加と共に長波長シフトする。一方、分子集合体では、分子内と分子間の相互作用の大きさのバランスにより吸収帯の位置が決まる。最も長波長部に吸収帯が観測された **1** では、分子内と分子間の相互作用の大きさのバランスが取れているのに対し、**3** はそのバランスが崩れ、分子間の方が大きくなったために高エネルギーシフトしたと考えられる。**3** の単結晶を用いた偏光反射スペクトルでは、最長波長吸収帯の遷移方向が一次元鎖方向ではなく、 $\pi-\pi$ 接触をしているフェナレニル環を結ぶ軸方向に傾いており、分子間相互作用が分子内に比べ相対的に大きいという考えを支持している (Figure 2)。

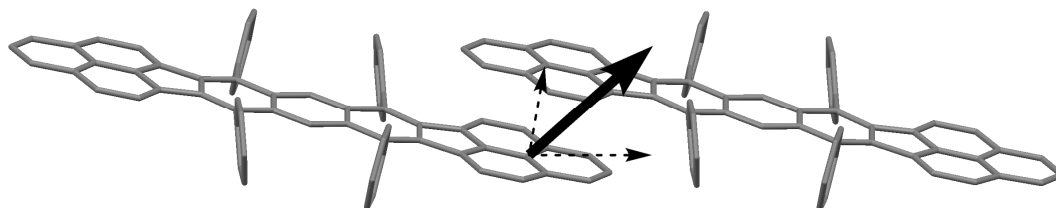


Figure 2. 最長波長吸収帯の遷移方向 (太矢印)。点線矢印は一次元鎖方向と $\pi-\pi$ 接触方向を表している。