

## アセン類の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態と 基底状態のジラジカル性に関する理論的研究

(九大・院理) ○尾辻裕一, 戎崎遼, 川島雪生, 中野晴之

### 【序】

アセン類は多環芳香族炭化水素の1つであり複数のベンゼン環が縮環した物質である。本研究においては、その中でもベンゼン環が直線状に連なったオリゴアセン  $C_{4n+2}H_{2n+4}$  と、オリゴアセンが輪をなしたシクラセン  $C_{4n}H_{2n}$  を対象としている。オリゴアセンは、環の数  $n$  が増えるに従って、HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなることにより電気伝導性が増すことが知られており、ナフタセン ( $n=4$ ) やペンタセン ( $n=5$ ) は光工学デバイスとして応用されつつある。また注目すべき性質として、環の数の大きなオリゴアセンの基底状態においてジラジカル性を有することが示唆されている<sup>[1]</sup>。一方、シクラセンはジグザグ端を持つカーボンナノチューブの最小単位と捉えることができ、合成の試みが数多くなされている。このような背景により、オリゴアセン・シクラセンの基底・励起状態の電子構造についての知見を得ることが求められている。

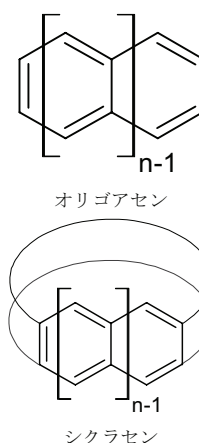


図1.オリゴアセンとシクラセンの構造

本研究においては、オリゴアセンおよびシクラセンを対象に、環の数の増加に対する励起状態の系統的な変化を調べると共に、それぞれの分子の基底状態におけるジラジカル性を評価することを目的に研究を行った。

### 【計算方法】

オリゴアセン、シクラセンの構造を環の数  $n$  を変えて密度汎関数法(交換相関汎関数: B3LYP)を用いて決定した。この構造を基に、MC-SCF 法並びに GMC-PT<sup>[2]</sup>を用いて励起エネルギー計算を行った。参照 active 空間には、全ての  $\pi$  電子  $\pi$  軌道 [オリゴアセンでは  $(4n+2)$  個の  $\pi$  電子,  $(4n+2)$  個の  $\pi$  軌道, シクラセンでは  $4n$  個の  $\pi$  電子,  $4n$  個の  $\pi$  軌道] から構成される空間を用いた。すべての計算において、基底関数として Dunning の cc-pVDZ 関数系を用いた。

### 【結果と考察】

#### ○励起状態について

図 2 に GMC-PT により求めた、環の数  $n=2-10$  に対するオリゴアセンの励起エネルギーを、図 3 に環の数  $n=6-10$  (本要旨においては偶数のみを表示) に対するシクラセンの励起エネルギーを示す。青線が HOMO - LUMO 一電子励起が主である励起状態を示し、水色線が HOMO - LUMO 二電子励起が主である励起状態を示している。オリゴアセンにおいては環の数の大きな領域 ( $n \geq 9$ ) で HOMO - LUMO 二電子励起が主である励起状態が最低励起状態となる結果を得た。一方、シクラセンにおいては  $n=6$  の比較的環の数の小さな領域においても HOMO - LUMO 二電子励起が主である励起状態が最低励起状態と

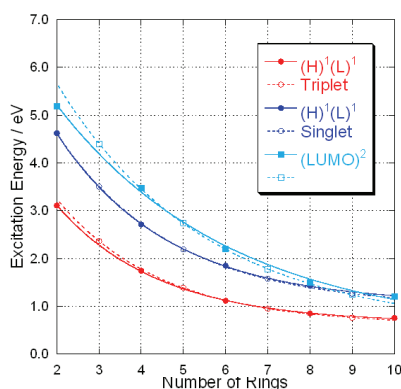


図 2.GMC-PT による  
オリゴアセンの励起エネルギー

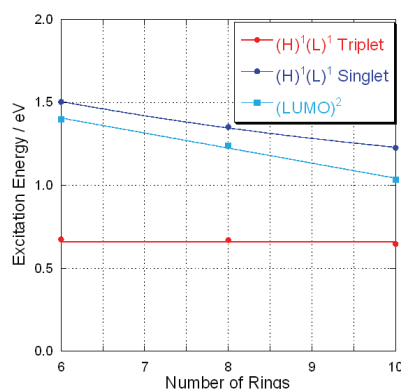


図 3.GMC-PT による  
シクラセンの励起エネルギー

なるという結果を得た。この要因については、昨年の分子科学討論会で報告したとおり、主配置と相互作用可能な電子配置の数の違いによって定性的に説明することができる。

オリゴアセンとシクラセンの励起状態の詳細な比較については、奇数の環を持つシクラセンの結果とあわせて当日報告する。

### ○基底状態のジラジカル性について

基底状態について、MC-SCF 法で計算した結果を基に基底状態のジラジカル性について評価した。オリゴアセンおよびシクラセンの基底状態における  $(\text{HOMO})^2$  および  $(\text{LUMO})^2$  の電子配置の占める割合を表 1 に示す。オリゴアセンにおいては Hartree-Fock 基底配置の占める割合が比較的多い。また、環の数が増加するに従って  $(\text{LUMO})^2$  の電子配置の割合が増加することが見て取れる。シクラセンはオリゴアセンに比べて Hartree-Fock 基底配置の占める割合が少なく、 $(\text{LUMO})^2$  の電子配置の混入が多くなっている。

次に基底状態の性質を閉殻電子構造とジラジカル電子構造の占める割合で示すと、表 2 の様になる。オリゴアセンにおいては環の数の増加に伴ってジラジカル構造の割合が増加するが、表 2 の範囲では、閉殻構造の割合を上回るには至っていない。一方、シクラセンにおいては環の数が小さい領域においてもジラジカル構造が閉殻構造に比べて大きな割合を占めている。これらの結果からシクラセンはオリゴアセンよりも環の数の少ない領域でジラジカル性を有すると評価することができる。

これらの指標や奇数の環を持つシクラセンのジラジカル性については当日説明する。

表 1. 基底状態の電子配置 [%]

	$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
オリゴアセン	$(\text{HOMO})^2$	85.1	81.2	78.3	75.5	72.9	71.1	68.0	67.1	63.1
	$(\text{LUMO})^0$									
	$(\text{HOMO})^0$	1.6	3.0	2.9	4.0	4.6	5.2	6.9	6.9	9.9
	$(\text{LUMO})^2$									
	Others	13.3	15.8	18.8	20.5	22.5	23.7	25.1	25.9	27.0
シクラセン	$(\text{HOMO})^2$	-	-	-	-	52.6	-	50.8	-	46.3
	$(\text{LUMO})^0$									
	$(\text{HOMO})^0$	-	-	-	-	20.7	-	21.3	-	24.5
	$(\text{LUMO})^2$									
	Others	-	-	-	-	26.7	-	27.9	-	29.2

表 2. 基底状態の性質 [%]

	$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
オリゴアセン	Closed-Shell	73.5	65.7	63.3	58.1	54.6	51.8	46.3	45.6	38.1
	Diradical	13.2	18.6	17.9	21.4	22.9	24.5	28.6	28.5	34.9
	Others	13.3	15.8	18.8	20.5	22.5	23.7	25.1	25.9	27.0
シクラセン	Closed-Shell	-	-	-	-	19.6	-	17.9	-	12.6
	Diradical	-	-	-	-	53.7	-	54.2	-	58.2
	Others	-	-	-	-	26.7	-	27.9	-	29.2

[1] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7416 (2004)

[2] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 164 (2007);

H. Nakano, R. Uchiyama, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, **23**, 1166 (2002).