

フェナレニルを基盤とした非局在型一重項ビラジカルの 振動スペクトルと結晶構造

(阪大院理) ○平尾泰一, 大福容子, 松本幸三, 蔵田浩之, 久保孝史

【序論】フェナレニル **1a** は高い対称性を有する奇交互炭化水素ラジカルで、分子全体に非局在化した不対電子を一つ有する (Figure 1)。*tert*-ブチル基により安定化した **1b** は固体中、不対電子軌道 (SOMO) が完全に重なる形で π ダイマーを形成することが知られており (Figure 2)、この時分子間には分散力および交換相互作用が効果的に働く^[1]。

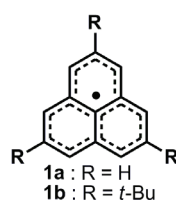


Figure 1

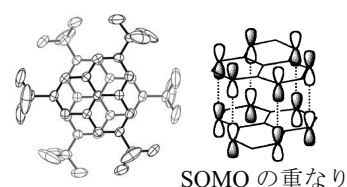


Figure 2

我々はこれまでに複数のフェナレニルを共役系によって架橋した化合物を多種合成し、分子内(間)における不対電子間の関係および相互作用の強さを制御することを試みてきた^[2]。本研究は分子内において 2 つの不対電子を弱く反強磁性的に相互作用させた一重項ビラジカルの系に注目した。一重項ビラジカルは化学結合の本質を反映しており、一般的な共有結合とは異なる化学結合と見做すことができるため興味深い。今回、我々はジアセチレン骨格により 2 つのフェナレニルを架橋した 1,2-Bis(phenalen-1-ylidene)butatriene BPLB **2** を設計・合成し、一重項ビラジカル性を X 線構造解析およびラマン振動解析から評価した。

【結果および考察】CASSCF(2,2)計算から見積もられるビラジカル性は 17% であり、Figure 3 に示すような閉殻構造と開殻構造 (一重項ビラジカル構造) の共鳴として描かれる電子構造を持つと考えることができる。フェニル基の 3,5-位に導入した *tert*-ブチル基は、溶解度の向上とジアセチレン部位の反応性の抑制を目的としている。BPLB **2** は、3,5-ジ-*tert*-ブチルプロモベンゼンから 10 段階、総収率 15% で合成した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で **2** は可逆な 4 段階酸化還元波を与えたことから、フェナレニル部位間には相互作用が存

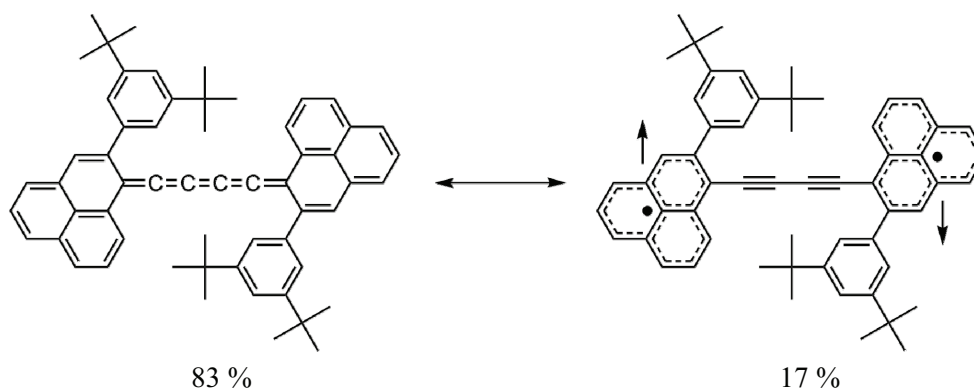


Figure 3 BPLB **2** の閉殻構造(左)と開殻(一重項ビラジカル)構造(右)

在することが明らかとなった。

ベンズニトリルから再結晶することで濃緑色板状晶を得ることができたため、X線結晶構造解析を行った。分子内の2つのフェナレニルは同平面上にあり、中央架橋部位には結合交代が観測された。また、結晶のラマンスペクトルでは、 2190 cm^{-1} および 2160 cm^{-1} に架橋部位の対称伸縮に帰属されるピークが観測された。ピークが2種存在する理由については不明であるが、いずれのピークも現在報告されているクムレンおよびアセチレンの伸縮振動数の中間に位置していた。これらの結果は、上記の量子化学計算の予想と一致しており、Figure 3右の一重項ビラジカル構造の寄与を実験的に確認することができた。

また、分子間においてはフェナレニルの特徴的な重なりを再現していた(Figure 4)。フェナレニル面間距離は、ファンデルワールス半径の和を下回ったことから、分子間に結合性相互作用が働いていることが示唆される。また、吸収スペクトルでは単分子由来の吸収は 670 nm であったが、固体の吸収は大幅に低エネルギーシフトしていたことから、固体状態では共役が延長していると考えられる。これらの結果から、分子間に共役を延長させる結合性の相互作用、つまり、分子間に強い不対電子間相互作用が働いていることが明らかとなった。さら

に、温度が低下するに従い、フェナレニル面間距離が縮まり、架橋部位の結合交代が大きくなる現象が観察された。これは結晶が収縮することによって分子間相互作用が強まった結果、フェナレニル上の不対電子は分子間において結合を求めたためと考えることができる。逆に分子内の結合性は弱まり、一重項ビラジカル構造の寄与が増加したと解釈できる。現在、ラマンスペクトルについても温度可変測定を行っており、詳細は当日報告する予定である。

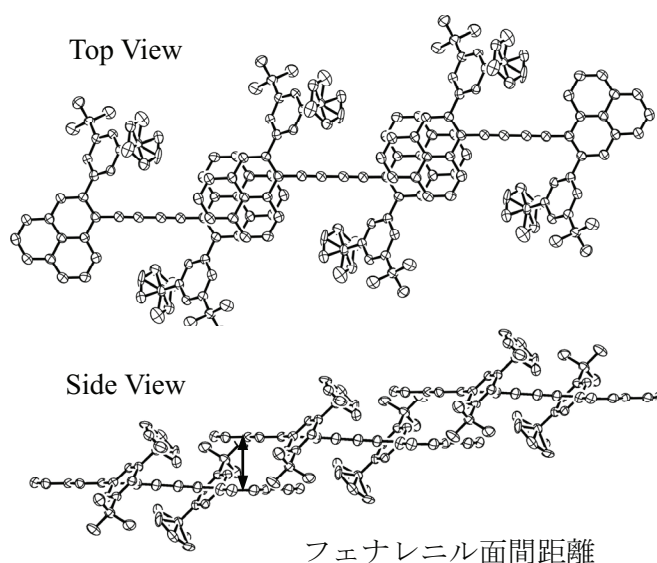


Figure 4 BPLB 2 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ の結晶構造

【参考文献】

- [1] K. Nakasuji, T. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1791-1801, and references therein.
- [2] a) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564-6568, b) T. Kubo, Y. Goto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, A. Fuyuhiko, Y. Morita, K. Nakasuji, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1370-1379, c) A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Matsuzaki, H. Okamoto, M. Nakano, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5482-5486.