

1P110

シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ開殻性化学種の 電子構造と光学応答特性についての理論的研究

(阪大院基礎工*, 広大院理**) ○村田裕介*, 岸亮平*, 森田啓介*, 植中英樹*,
安倍学**, 中野雅由*

Theoretical study on the electronic structures and optical response properties of
open-shell chemical species involving cyclopentane-1,3-diradical structure.

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *, Graduate School of Science,
Hiroshima Univ. **) ○Yusuke Murata*, Ryohei Kishi*, Keisuke Morita*, Hideki Uenaka*,
Manabu Abe**, Masayoshi Nakano*

【序】我々はこれまで一重項開殻分子系の電子構造と光学応答特性の関係に着目し、励起エネルギー、遷移モーメントといった各種電子励起特性のジラジカル因子 y (開殻性の指標) に対する依存性を valence configuration interaction (VCI) 理論により明らかにした[1,2]。その理論に基づき、中間ジラジカル性を持つ系の三次非線形光学 (NLO) 特性が、閉殻分子系及び完全開殻分子系と比較して著しく増大すること、およびその増大機構を解明した[1,2]。理論に基づく構造-特性相関の妥当性は、縮環共役系をはじめとする実在開殻分子系における測定により実験においても実証され、開殻性に基づく光応答物質の分子設計に注目が集まっている[3]。一方、近年の基礎有機化学における合成技術の進歩により、ジラジカル中間体を始めとする、従来、短寿命で観測出来なかった準安定種の長寿命化に関する研究が進み、これらの系の電子構造や基礎物性の解明、新規材料への応用の期待が高まっている。特に近年、基本的な π ジラジカル種の一つである、シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ開殻性化学種 (図 1) の長寿命化に関する研究が進展している[4]。これらの系は C1、C3 の p 軌道と、C2 に結合する置換基 X との超共役型及びスピロ共役型の軌道相互作用による安定化効果により、一重項状態の安定性の増大が確認された[5, 6]。実験・理論の両側から解析が行われた結果、これらの系は Through space (TS) 型の π 結合 (π 単結合性) を有することが示唆されている。

この π 単結合形成の起源である C1、C3 の π 電子間の TS 相互作用は本来非常に弱い、前述の精密な軌道相互作用の制御により一重項状態を安定化させることが可能となる。この比較的弱い TS 相互作用とその制御により、これらの系の π 結合の開殻性と光応答特性の精密制御の可能性が期待できるが、その詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、量子化学計算に基づき、図 1 のシクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ化学種への、置換基導入による開殻性と三次 NLO 物性の変化を通して、これらの系の構造-光応答特性相関について議論する。

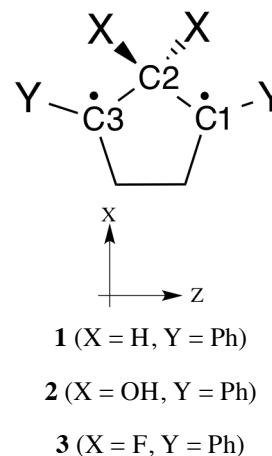


図 1. 対象系の構造

表 1. 各系の計算結果の比較

系	ΔE_{ST} [kcal/mol]	$\Delta \epsilon_{HL}$ [eV]	y	$\gamma_{zzzz}(S)$ [a.u.]	$\gamma_{zzzz}(T)$ [a.u.]
1	0.502	0.788	0.97	4.2×10^4	4.1×10^4
2	-5.43	1.46	0.72	1.9×10^5	5.3×10^4
3	-7.95	1.68	0.64	2.7×10^5	6.0×10^4

【計算】系の最低一重項(S)および三重項状態(T)の構造最適化と振動数計算を UB3LYP/6-311G* レベルで行った。得られた最適化構造における全エネルギーは、UB3LYP/6-31+G*法により求めた。一重項状態に関しては、近似スピン射影法[7]によりスピン混入を除いた全エネルギーを算出し、両者のエネルギー差 $\Delta E_{ST} = E(S) - E(T)$ を求めた。一重項状態でのジラジカル因子 y は LC-UBLYP/6-31+G*法で求めた LUNO の占有数から算出した。また、一重項状態の構造に対する HOMO、LUMO 間のエネルギー差 $\Delta \epsilon_{HL}$ を RB3LYP/6-31+G*レベルで求めた。分子レベルの三次 NLO 特性である第二超分極率 γ の π 結合方向テンソル成分 γ_{zzzz} は、LC-UBLYP/6-31+G*計算を用いた有限場法により算出した。以上の計算は、Gaussian 09 プログラムパッケージにより行った。

【結果と考察】一重項状態における最適化構造の 5 員環部分に注目すると、**2**、**3** に比べて **1** では平面性が減少する。以前の研究でも示唆されている通り[5]、**2**、**3** では置換基 X における O および F 原子により、C1、C3 の π 軌道との超共役やスピロ共役の効果がより大きく、これらの軌道相互作用が 5 員環部分の平面性に寄与していると考えられる。表 1 に各構造の ΔE_{ST} の結果を比較した。**2**、**3** では超共役・スピロ共役による軌道相互作用によって、HOMO-LUMO ギャップ($\Delta \epsilon_{HL}$)が増大し一重項状態が安定化された結果、基底一重項となる結果が得られた。

各系の一重項状態のジラジカル因子 y と、第二超分極率 γ_{zzzz} の結果を同様に表 1 に示す。**1**の一重項状態は $y = 0.97$ と完全開殻に近い状態であるのに対し、**2**、**3** では y が低下し、それぞれ $y = 0.72$ 、 0.64 という中間のジラジカル性を示すことが分かった。この y の低下は、超共役・スピロ共役による軌道相互作用に起因する HOMO-LUMO ギャップの増大と対応しており、これらの置換基により、ジラジカル因子が制御可能であることを示している。一重項状態の第二超分極率 $\gamma_{zzzz}(S)$ の結果は、**2**、**3** での値がそれぞれ **1** の約 4.5 倍、6.4 倍に増大した。三重項状態での第二超分極率 $\gamma_{zzzz}(T)$ は、表 1 に示す通り各系でほぼ同程度であることから、**2**、**3** の一重項状態の $\gamma_{zzzz}(S)$ の増大は中間ジラジカル性に起因することが明らかになった。以上の結果より、シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ分子においても、我々の提案したジラジカル因子に基づく構造-特性相関が成り立つこと、置換基の種類による精密な軌道相互作用の制御により、開殻性と三次 NLO 特性の制御が可能であることが示された。

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006). [2] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [3] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [4] M. Abe., *Chem. Rev.* DOI: 10.1021/cr400056a (2013). [5] M. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 574 (2004). [6] M. Abe et al., *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3808 (2012). [7] K. Yamaguchi et al., *Chem. Phys. Lett.* **149**, 537 (1988).