

## 1P121

### ケクレ数でスケールした縮環芳香族炭化水素の酸化還元特性 (京大院理) ○小松徳太郎、北川宏

#### Redox characteristics of condensed aromatic hydrocarbons scaled by Kekulé number

(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Tokutaro Komatsu, Hiroshi Kitagawa

#### 【序】

縮環芳香族炭化水素(CAH)は、超伝導体[1]や電界効果トランジスタ材料[2]として、60年の時を経て再び注目を集めるようになった。これまで用いられてきたCAHは、古くから知られている分子骨格のものが大半だが、分子の形状とイオン化ポテンシャル(IP)、電子親和力(EA)、化学ポテンシャル( $\mu$ )、オンサイトクーロン反発など、電子材料としての重要な特性を直感的に設計できるようになれば、より多彩な分子が活用されるようになると期待される。ベンゼン環数が6までのCAHについてこれらを密度汎関数法により求め、 $\pi$ 電子系のトポロジカルな構造指標との相関を見いだしたので報告する。

#### 【計算方法】

Gaussian03を用いて、対象分子の中性状態についてB3LYP/6-31G(d)で構造最適化し、各酸化状態のエネルギーをB3LYP/6-31+G(d)で求めた。分子は平面構造をとると仮定した。

#### 【結果と考察】

CAHの安定性、すなわち芳香族性が、共鳴構造の数(ケクレ数K)と関係している事は古くから知られている[3]。芳香族性の指標の一つであるHOMO-LUMOギャップ( $\Delta E$ )は、垂直イオン化ポテンシャル $IP_v$ と垂直電子親和力 $EA_v$ の差から求められる。図1に示すように、ベンゼン環が線状に縮合したcata-CAHの場合、ベンゼン環の数が等しければ、 $\Delta E$ はKと比例関係にある。一方で、1つの炭素が3つのベンゼン環で共有される構造を含むperi-CAHの場合は、cata-CAHよりも大きい $\Delta E$ を示す。

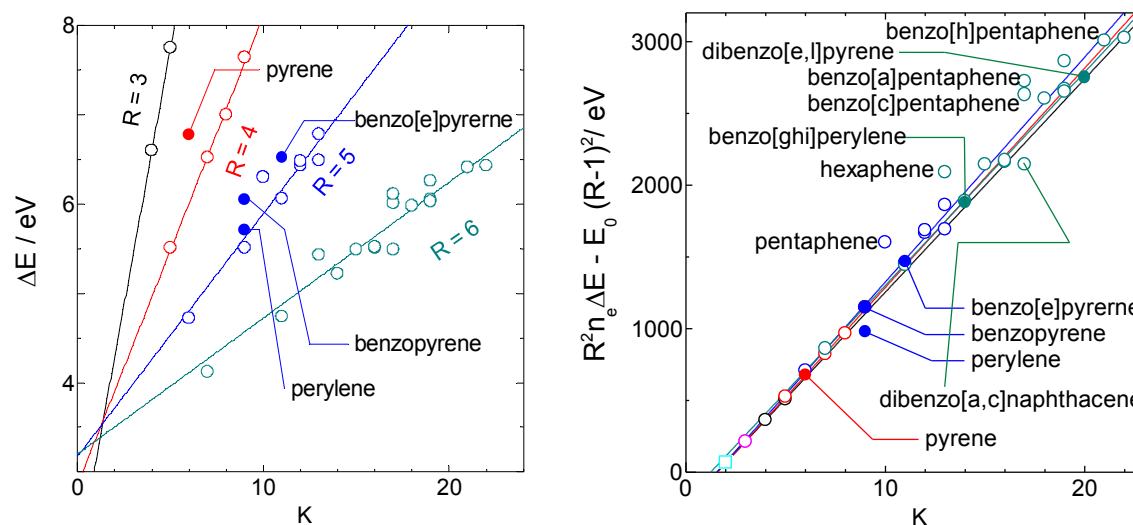


図1(左): ベンゼン環数3-6のCAHの $\Delta E$ のK依存性。白抜き丸はcata-CAH。

図2(右):  $\pi$ 電子数 $n_e$ とベンゼン環数Rで補正した $\Delta E$ のK依存性。 $E_0 = 119.8$  eV。

図2のように、ベンゼン環数  $R$  の2乗と  $\pi$  電子数  $n_\pi$  で補正すると  $R$  による差が消え、peri-CAHも含めた全ての分子について、 $K$  依存性がほぼ一致する。 $R$  は  $\pi$  電子が運動できる領域の面積に比例するため、 $R$  による補正は  $\pi$  電子の閉じ込め効果を反映していると考えられる。

IP<sub>v</sub>とEA<sub>v</sub>の平均として求めたCAHの  $\mu$  は、分子によらず一定の値になった(図4)。 $\pi$  電子数を変化させない等電子置換のうち、ピロール構造を導入した場合は上昇した。この場合、 $K$  が小さいほど、すなわち  $\pi$  共役系が分断されているほど  $\mu$  は大きく上昇する。また、母体となるCAHに比べて、 $\Delta E$  は増大する。対照的に、ピリジン構造を導入した場合は  $\mu$  が低下する。また、ピリジン構造の場合の  $\Delta E$  は、母体となるCAHと完全に一致する(図3)。すなわち、 $\pi$  電子数を変化させないだけでは「等電子置換」と呼ぶに十分ではなく、共鳴構造も一定に保つ必要があることが分かった。

以上のように、ピリジン構造の導入による等電子置換によって酸化還元電位全体を制御する事ができ、共鳴構造数を変える事でイオン化ポテンシャルと電子親和力の差を制御できることを定量的に示す事ができた。

他のヘテロ原子置換の効果については発表当日に説明する。

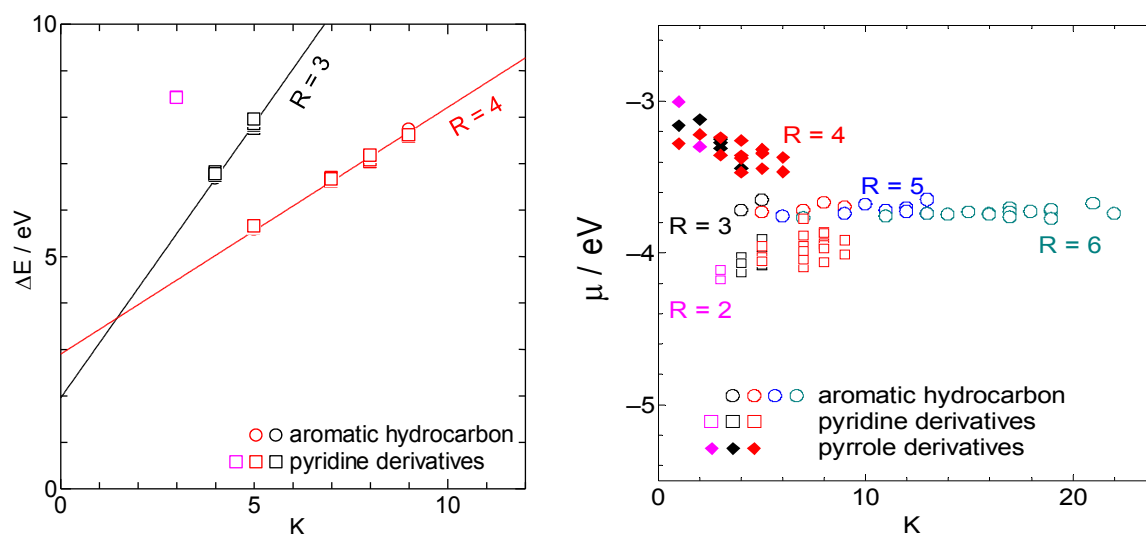


図3(左):ピリジン構造を導入した場合の  $\Delta E$  の  $K$  依存性。

図4(右):ピリジン構造とピロール構造を導入した場合の  $\mu$  の  $K$  依存性。

#### 【参考文献】

- [1] R.Mitsuhashi et al., Nature, 464, p76-79, 2010.
- [2] Y.Yamashita, Sci. Technol. Adv. Mater., 10, p024313, 2009.
- [3] M.Randić, Chem. Rev. 103, p3449-3606, 2003.