

6 員環状 1,4-ジラジカル骨格を持つ開殻分子系の構造と 光応答特性の理論研究

(阪大院・基礎工*, 阪府大院・工**)

○森田啓介*, 岸 亮平*, 池田 浩**, 中野雅由*

Theoretical study on structures and optical response properties of open-shell molecular systems involving a six-membered cyclic 1,4-diradical structure

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University,

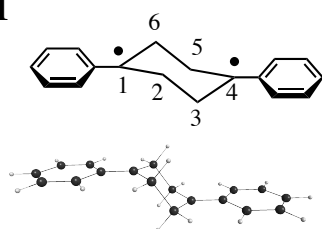
**Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

○Keisuke Morita*, Ryohei Kishi*, Hiroshi Ikeda**, Masayoshi Nakano*

【序】近年、一重項開殻分子系の構造-特性相関の解明とその物質科学における応用に注目が集まっている。開殻分子系の基底状態の開殻性は、化学結合の不安定性の指標であるジラジカル因子 y [0 (閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻)] を用いて理論的に評価できる。これまでに我々は、ジラジカル因子 y を基本とした構造-光応答特性相関を解明することにより、結合の特異な開殻性を有する実在分子系を基にした新規光機能物質の設計指針を明らかにしてきている[1]。

ところで、2,5-ジフェニル-1,5-ヘキサジエンを含むメチルシクロヘキサン (MCH) マトリクスに 77 K で γ 線を照射し、電子移動反応を誘起すると、6 員環状 1,4-ラジカルカチオン種及びアニオン種が生成し、さらにそのマトリクスの昇温時には、それらの電荷再結合による熱発光が観測されることが以前、報告された[2]。反応機構解析の結果、発光種は図 1a に示す 6 員環状 1,4-ジラジカル構造をもつ中間体 (DR1) の励起状態であることが明らかとなった[3]。興味深いことに、その発光波長 ($\lambda = 582$ nm) は、部分骨格である励起クミルラジカルの発光波長 ($\lambda = 515$ nm, MCH 中) に比べ長波長シフトしており、シクロヘキサン環の C1、C4 における p 軌道間の Through-space (TS) 軌道相互作用、および σ_{C2-C3} および σ_{C5-C6} 結合を介した Through-bond (TB) 軌道相互作用の存在が示唆される。そこで本研究では、DR1 における TS/TB 軌道相互作用と、開殻性、光応答特性の相関関係について検討した。

(a) DR1



(b) DR2

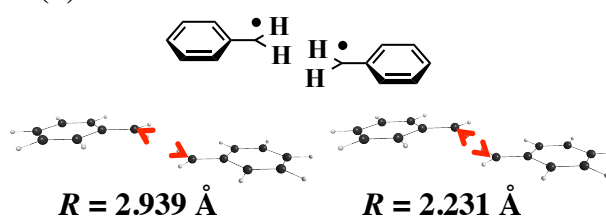


図 1 DR1 および DR2($R = 2.939$ Å)の構造

【計算】まず、**DR1** の構造最適化を UB3LYP/6-31G*レベルで行った。次に TB 軌道相互作用が系の開殻性に及ぼす影響を検討するため、**DR1** の最適化構造からシクロヘキサン部の σ_{C2-C3} と σ_{C5-C6} 結合を除き、C1、C4をH原子で終端したベンジルラジカル二量体(**DR2**)モデルを考えた(図1b)。開殻性の指標であるジラジカル因子 y はLC-UBLYP/6-31G*レベルで計算した自然軌道のLUNOの占有数として算出し、全ての計算はGaussian09プログラムパッケージを用いて行った。

【結果】**DR1**、**DR2**における y の計算結果を図2に示す。**DR1**では $y = 0.81$ となり、中程度の開殻性を示すのに対し、**DR1**から σ 結合部位を除いた**DR2**では $y = 0.99$ となり、ほぼ開殻状態となることが明らかになった。この結果より、**DR1**では σ 結合を介したTB軌道相互作用が、系の開殻性を低下させることが明らかになった。さらに、TS軌道相互作用を評価するため、**DR2**からベンジルラジカル同士を平行移動してC1–C4間距離 R を2.321 Åと短くしところ、 y は0.85に低下した。これより、TS軌道相互作用によっても開殻性は低下することが分かった。

TS/TB軌道相互作用による開殻性の変化の詳細を解析するため、**DR1**と**DR2**における自然軌道HONO、LUNOの空間分布を比較した(図2)。**DR2**では、ベンジルラジカル部の軌道の反対称な線形結合による軌道(ψ_A)がHONO、対称な線形結合による軌道(ψ_S)がLUNOとなっている。これは、ベンジルラジカル同士の π 平面のずれにより、結合性のTS軌道相互作用により ψ_A のエネルギー準位が下がり、 ψ_S のそれが上がったためと考えられる。一方**DR1**では、エネルギー準位関係が逆転し、 ψ_S がHONO、 ψ_A がLUNOとなっている。この系のLUNOにおいては、結合性のTS軌道相互作用部分に対してシクロヘキサン部の σ 軌道が反結合的に相互作用している。その結果、**DR1**の ψ_A は相対的に不安定化され、 ψ_S がHONOとなったと考察される。以上の結果は、**DR1**に対応するラジカルカチオン

種の分子軌道解析で既示唆されている、強いTS/TB軌道相互作用解析の結果[3]とも定性的に一致した。

DR1と**DR2**の励起状態および、開殻性と光応答特性の

関係の検討結果については、当日報告する。

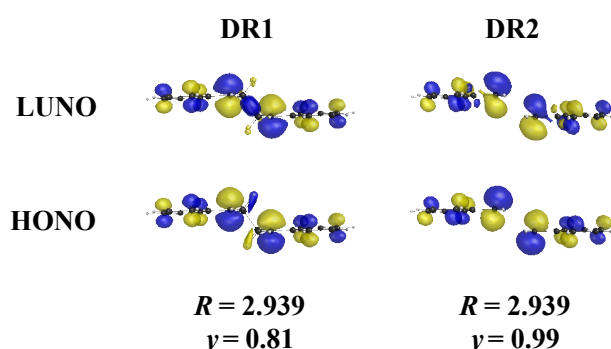


図 2. **DR1** および **DR2**($R = 2.939$ Å)の自然軌道分布とジラジカル因子 y

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).
- [2] H. Namai, H. Ikeda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7396–7398 (2007).
- [3] H. Ikeda, et al., *Chem.—Eur. J.* **13**, 9207–9215 (2007).