

4E-07

インデノフルオレン拡張体の開殻性、芳香族性、 光応答物性に関する理論研究

(¹ 阪大院基礎工、² 奈良高専物質化学工学)

○福田 幸太郎¹、永海 貴識¹、米田 京平²、中野 雅由¹

Theoretical study on the open-shell nature, aromaticity and optical response properties of extended indenofluorene systems

(¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ² Department of Chemical
Engineering, NNCT) ○Kotaro Fukuda¹, Takanori Nagami¹, Kyohei Yoneda², Masayoshi
Nakano¹

【序】近年、合成技術の進歩によって様々な開殻一重項性を持つ縮環 π 共役分子系が現実のものとなり、それに伴い開殻一重項系の構造、物性などの特性が詳細に調べられるようになってきた。我々は以前より、非線形光学 (NLO) 物性や一重項分裂などの分子物性に着目して研究を行い、開殻性の指標となるジラジカル因子 y とこれらの物性間に強い相関が存在することを発見し、開殻性に基いた具体的な物性制御指針の提案及びこれに基づいた具体的な機能性分子の設計を行ってきた[1]。一方、インデノフルオレン系は3つの六員環と2つの五員環が交互に縮環した分子であり、その構造異性体の合成が盛んに報告されている [2]。これらの分子系はその幾何構造の違いにより、パラ、メタ、そしてオルトキノジメタン (PQM、MQM、OQM) 骨格を部分的に有する構造とみなせ、それぞれの開殻共鳴構造がセクステットを持つベンゼン環の存在によって安定化することから、基底状態において開殻性を持つことが予測されていた[2b]。最近、我々はこのインデノフルオレン系列に着目し、その開殻性、芳香族性、NLO 物性に関して理論的に検討し、これらの空間的な寄与に相関が存在することを明らかにした[3]。さらにこの空間相関の理解を深めるため、本研究ではインデノフルオレンに類似した骨格を持つインデノフルオレン拡張体を設計し、開殻性、芳香族性、NLO 物性の相関関係の解明を行うことを目的とする。

【理論計算】系の構造最適化は RB3LYP 汎関数を用い、基底関数として 6-311G*を用いて行った。開殻性及び NLO 物性は LC-UBLYP ($\mu = 0.33$) 汎関数を用い、6-31G*+p ($\zeta=0.0523$) 基底にて算出した。以上すべての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】今回検討したインデノフルオレン拡張体の構造を Figure 1 に示す。本系はインデノフルオレンの中央ベンゼン環をアセンへと拡張したものであり、ここでは全縮環数を N で表すこととする。Table 1 に開殻性及び NLO 物性に関する計算結果を示す。まず各系のジラジカル因子 y に着目すると、最小系である $N=5$ (インデノフルオレンに対応) の場合にほぼ閉殻 ($y=0.074$) である一方、縮環数が上昇するにつれてジラジカル因子が増大し、 N が 6 以上

の領域においては中間的な開殻性を持つことが分かった。次に分子レベルの NLO 物性に着目すると、第二超分極率 γ の長軸方向成分を縮環数で割った値である γ_{zzzz}/N に着目すると、一重項における絶対値は縮環数の増加に沿って増大していく一方、三重項との比を見ると縮環数 $N=6$ で最大をとることが分かった。最後に、 π 電子に関する芳香族性の磁氣的指標となる分子面 1 \AA 上における磁気遮蔽テンソルの二次元マップをほぼ閉殻の $N=5$ と中間開殻である $N=6$ の場合に関して Figure 2 へ示す。これより、特に中央アセン部位が $N=5$ で反芳香族性を示している一方、 $N=6$ で非芳香族的な性質を示している。この芳香族性の変化は鎖長が延びた際に開殻性が増加し、すなわち Figure 3 に示す共鳴構造における中央アセン部位が Clar のセクステットを満たす開殻構造の寄与が増加することから説明でき、以前インデノフルオレン系の構造異性体に関する研究で得られた結果と定性的に一致する。より詳細な解析及び他の拡張系に関する結果は当日報告する。

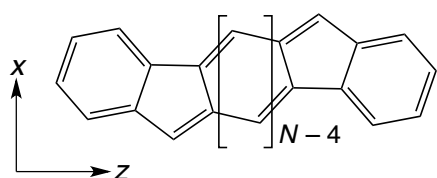


Figure 1. Model structure

Table 1. Diradical character y and second hyperpolarizabilities γ_{zzzz}/N and the ratio of $\gamma^{\text{singlet}}/\gamma^{\text{triplet}}$ for each system

N	5	6	7	8
y	0.074	0.408	0.587	0.691
$\gamma_{zzzz}/N [10^4 \text{ a.u.}]$	5.68	13.7	21.4	30.5
$\gamma^{\text{singlet}}/\gamma^{\text{triplet}}$	1.27	2.25	1.78	1.28

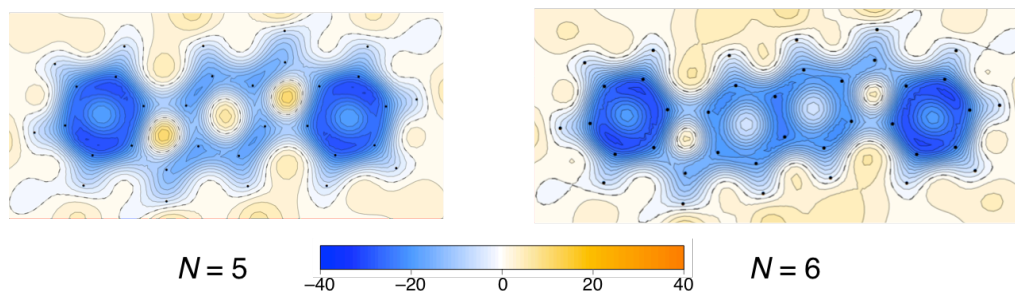


Figure 2. Magnetic shielding tensor $-\sigma_{yy}$ (1 \AA) map for $N=5$ and 6

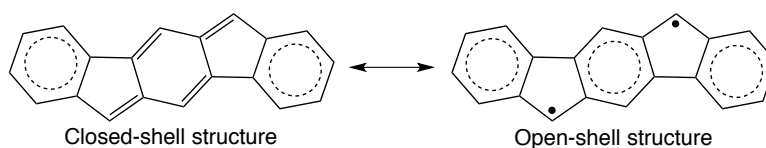


Figure 3. Resonance structures for $N=5$

【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); *Excitation Energies and Properties of Open-Shell Singlet Molecules: Applications to a New Class of Molecules for Nonlinear Optics and Singlet Fission*, Springer, Heidelberg, 2014.

[2] D. T. Chase et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1127-1130. (b) A. Shimizu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6076-6079.

[3] K. Fukuda and M. Nakano *in preparation*.