

3P110

## 開殻性を持つ架橋型ジフェナレニル化合物の 構造-NLO 特性相関に関する理論的研究

(阪大院基礎工)

○南田 有加、福田 幸太郎、松井 啓史、高椋 章太、永海 貴識、中野 雅由

### Theoretical study on the structure – NLO property relationship of open-shell cross-linked diphenalenyl derivatives

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yuka Minamida, Kotaro

Fukuda, Hiroshi Matsui, Shota Takamuku, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年、開殻性を持つ物質はその特異な構造や物性から注目を集め、理論、実験の両面から盛んに研究が行われている。我々は、この開殻系を持つ非線形光学(NLO)物性に着目して研究を行い、開殻一重項性の指標であるジラジカル因子  $y$  と非線形光学 (NLO) 現象の分子レベルの起源である第二超分極率 $\gamma$ との間に相関関係( $y$ - $\gamma$  相関)があることを見出した。すなわち、中間的な開殻性を示す分子系は、従来の閉殻分子系に比べて著しく  $\gamma$  値が増大することが予測され、これに基づき、これまで様々な高効率な開殻 NLO 分子が設計されてきた[1]。

一方、我々は分子間の相互作用で開殻性が発現するモデルとして、単分子でモノラジカルであるフェナレニル分子の二量体を検討し、その分子間の共有結合的な相互作用に起因した開殻性を持つこと、および NLO 物性はその面間距離に依存して大きく変化することを見出した[2a]。さらに、非対称開殻系[1]のモデルとして、フェナレニルの中央原子を  $B^-$ 、 $N^+$ へと置き換えた非対称ヘテロフェナレニル二量体の NLO 物性における面間距離依存性を検討し、これらの NLO 物性が最大値をとる面間距離はその系の非対称性に依拠して大きく変化することがわかった[2b]。

この2つの結果は  $\pi$ - $\pi$  積層構造を用いた開殻 NLO 集合系の可能性を示唆する結果であるが、通常、集合系における分子間距離を自在に変化させるのは困難である。すなわち、ラジカル分子間に発現する開殻性を活かした開殻 NLO 物質の多様な設計を可能とするためには、フェナレニルの面間距離を制御す

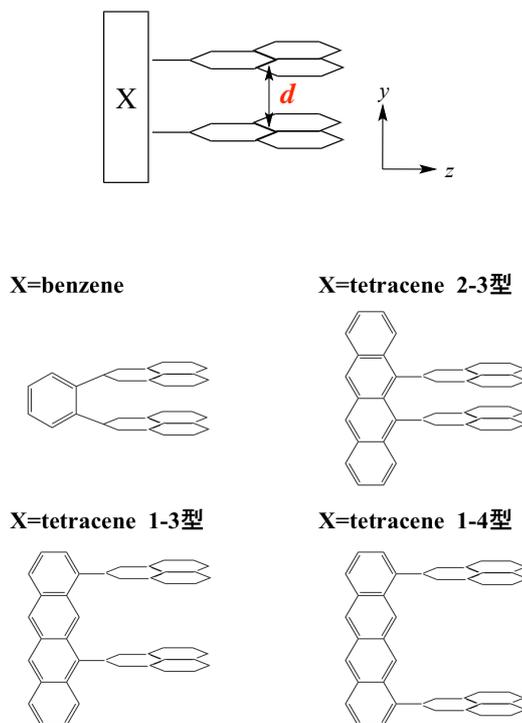


図1. 架橋型フェナレニルモデル構造

る必要がある。そこで、本研究では、フェナレニル分子をアセン骨格 (図 1, X 部位) で架橋することにより、安定構造における面間距離の制御を試みる。具体的には、架橋部位構造を変化させることで、2つのフェナレニル中心炭素間距離  $d$  を変化させ、開殻性と NLO 特性を制御可能な安定構造を検討する。

**【計算手法】** 構造最適化は、UB3LYP-D/6-311G 法、種々の物性の算出は、LC-UBLYP ( $\mu=0.33$ )/6-31G\*法によりそれぞれ行った。また、ジラジカル因子を最低非占有自然軌道(LUNO)の占有数で定義し、静的第二超分極率  $\gamma$  は開殻性が寄与する積層方向成分( $\gamma_{yyyy}$ )について、有限場 (Finite-Field)法を用いて求めた。以上すべての計算に Gaussian09 を用いた。

**【結果と考察】** 本研究では、図 1 の 4 種類を対象分子とした。表 1 にフェナレニル炭素間中心距離  $d$  及び、ジラジカル因子  $y$ 、第二超分極率  $\gamma_{yyyy}$  を示す。各系の安定構造において、X = benzene, tetracene(2-3 型,1-3 型)は、二つのフェナレニルが架橋部位アセンに対して垂直に配置するのに対し、tetracene(1-4 型)はフェナレニル炭素中心距離が大きいため、フェナレニル面間の相互作用が弱まり、フェナレニルは架橋部位に対して垂直に配置しないことが判明した。

表 1 より、X = benzene, tetracene(2-3 型、1-3 型)は、炭素中心間距離  $d \sim 3.4 \text{ \AA}$  で中程度のジラジカル因子となるのに対し、tetracene(1-4 型)は、2倍以上の距離  $d$  を示し、ほぼ完全開殻であることがわかった。まず、X = benzene 系において、架橋部位と二つのフェナレニル部位を独立させた同じ配置における  $\gamma_{yyyy}$  は、 $\gamma_{yyyy}(\text{benzene})=1.7 \times 10^3 \text{ a.u.}$ ,  $\gamma_{yyyy}(\text{phenalenyl dimer})=110 \times 10^3 \text{ a.u}$  であり、主寄与はフェナレニル二量体部分であることがわかった。これは、距離  $d$  が小さい X = tetracene(2-3 型,1-3 型)でも同様であった。結果として、X = benzene, tetracene(2-3 型, 1-3 型)の  $\gamma_{yyyy}$  は、tetracene(1-4 型)の約 2 倍の値を示し、中間ジラジカル性による  $\gamma$  の増大が見られた。以上の結果は、安定構造において、 $\pi$ 積層ジラジカルの開殻性を制御可能な実在骨格の提案へとつながると期待される。 $\gamma$  密度解析による各部位の寄与を含む詳細は、当日報告する。

表 1. 各系のフェナレニル中心炭素間距離  $d$ , ジラジカル因子  $y$ , 及び第二超分極率  $\gamma$

架橋部位 X	benzene	tetracene 2-3 型	tetracene 1-3 型	tetracene 1-4 型
$d [\text{\AA}]$	3.31	3.23	3.65	7.75
$y [-]$	0.455	0.435	0.600	0.999
$\gamma_{yyyy} [ \times 10^3 \text{ a.u.}]$	136	147	153	53.6

**【参考文献】**[1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein. [2] (a) K. Yoneda et al, *Chem. –Eur. J.* **20**, 11129 (2014). (b) K. Fukuda et al., 第 10 回分子科学討論会 口頭発表 1G-09 (2016).