

シクロオクタテトラエン導入縮環共役開殻系における 三次非線形光学物性の理論研究

阪大院基礎工

○西垣佑亮, 高椋章太, 山根将暉, 當波孝凱, 岡田健治, 岸亮平, 中野雅由

Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Cyclooctatetraene-Involved Open-Shell Conjugated Systems

○Yusuke Nishigaki, Shota Takamuku, Masaki Yamane, Takayoshi Tonami, Kenji Okada,
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Recent theoretical analyses combined with experimental studies have revealed several relationships among geometric features, aromaticity, open-shell character, and third-order nonlinear optical (NLO) properties of fused polycyclic hydrocarbons composed mainly of five- and/or six-membered rings. On the other hand, eight-membered ring cyclooctatetraene (COT) derivatives have also been studied actively from the viewpoint of their aromatic characters. On the basis of the aromatic natures and charge transfer characters between the five- and eight-membered rings, we here design fused polycyclic hydrocarbons involving a COT skeleton at the center and five-membered rings at the terminal as a novel candidate for open-shell polycyclic hydrocarbons, and then investigate their electronic structures and third-order NLO properties in order to clarify the structure-property relationship for the class of systems.

【序】 将来の光エレクトロニクスへの応用に非線形光学 (NLO) 現象が期待されている。中野らは量子化学計算に基づき、一重項分子系の開殻性と三次の NLO 特性である第二超分極率 γ との相関を理論的に提案し、開殻性の指標であるジラジカル因子 $y[0(\text{閉殻}) \leq y \leq 1(\text{完全開殻})]$ が中間の領域で γ が極大値を示すことを明らかにした[2]。五員環と六員環からなる縮環共役系は、縮環様式によって様々な開殻性を示すことが明らかになっており、芳香族性の観点だけでなく開殻 NLO 分子の対象としても興味深い[3]。一方、八員環の cyclooctatetraene (COT) は 8π 電子系であり、一重項基底状態の安定構造は平面ではなく tub 型の構造をとることが知られている。近年、COT を組み込んだ縮環系の研究が実験、理論の両面から盛んに行われているが[1]、開殻性の観点からの物性制御に関する研究は未だに行われていない。本研究では、COT に五員環 (5π 電子系) を縮環させた系 (Fig. 1, **A1**) について、一重項基底状態の構造、芳香族性、開殻性、NLO 特性について量子化学計算を用いて検討する。この系では、両端五員環由来の開殻性は、八員環から五員環への電荷移動による各環の芳香族性 (6π 電子系) 回復の程度と相関すると考えられる。そこでこの効果を明らかにするため、間に六員環を挟んだ系 **A2** についても検討する。また、比較対象として Fig. 1 に示す異なる π 電子数を有する縮環系 **Bn, Cn, Dn** ($n = 1, 2$) も同様に検討を行った。

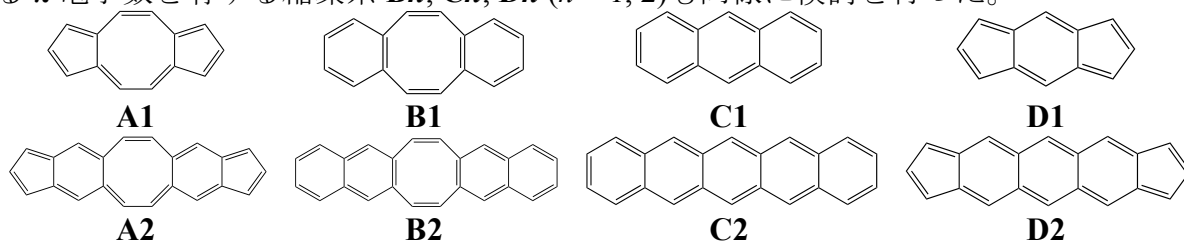


Figure 1. Calculated model systems **An-Dn** ($n = 1, 2$)

【方法】 各系の基底状態の構造最適化は RB3LYP/6-311G*レベルで行い、ジラジカル

因子 y は LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)/6-311+G*レベルで求めた自然軌道 LUNO の占有数を用いて算出した。芳香族性の評価には gauge-including magnetically induced current(GIMIC)法を採用し、磁場誘導電流(MIC)密度を算出した。分子の両端の環の重心を結ぶ方向を分子長軸と定義し、長軸方向成分の静的 γ を全エネルギー計算に基づく有限場法により算出した。以上の電子状態計算は Gaussian09 を用いて LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)/6-311+G*レベルで行った。

【結果・考察】構造最適化の結果、**A1**、**C1**、**D1** は平面構造となったが、**B1** は COT の tub 型構造由来の V 字型の構造となった。**A2**、**B2**、**C2**、**D2** でも同様に **B2** のみ V 字型構造となった。**A1** の MIC 密度を可視化した結果を Fig. 2 に示す。この図は分子に紙面奥側から手前側に向かう方向に磁場をかけた際の MIC 密度 (ベクトル量) を矢印で表示しており、時計回りは反磁性 (芳香族性) 電流、反時計回りは常磁性 (反芳香族性) 電流に対応する。また、MIC の強度は矢印が青色から赤色になるに連れて大きくなる。**A1** は分子全体が芳香族性となっており、強い反磁性電流の寄与が分子全体の外周で見られる。これは八員環と五員環の縮環により直接の電荷移動が生じ、芳香族性が回復した結果が反映されていると考えられる。一方の **A2** は COT 骨格の内側で常磁性電流の寄与が強く、分子全体では **A1** と比べて外周の反磁性電流の強度が小さいことがわかる。これは、**A2** では間に六員環を挟んだことで、八員環-五員環間の電荷移動に伴う芳香族性回復の寄与が小さいためと考えられる。Table 1, 2 に各系の y と γ の計算結果を示す。**B1** と **C1** は閉殻である一方、**D1** は $y=0.26$ の中間開殻性を示した。また、**A1** は $y = 0.03$ の非常に弱い開殻性を示すが、このことは八員環-五員環間の電荷移動に伴うジラジカル型の共鳴構造の寄与の低下と関連していると考えられる。実際、電荷移動の効果が小さいと考えられる **A2** では $y = 0.51$ と中間の開殻性を示した。 γ の結果は、**A1-D1** では **D1** が最も大きな値を示す一方、**A2-D2** では **A2** が最も大きな値を示した。**A2** の γ 値は閉殻の **B2**、**C2** と比べて 1 桁程度大きいだけでなく、同じく中間開殻性を有する **D2** よりも 1.4 倍程度大きくなった。これらの結果から、COT と五員環を有する縮環系は、電荷移動と芳香族性回復に基づく開殻性制御の可能性を有し、新たな開殻 π 共役 NLO 分子系の候補としても期待できる。

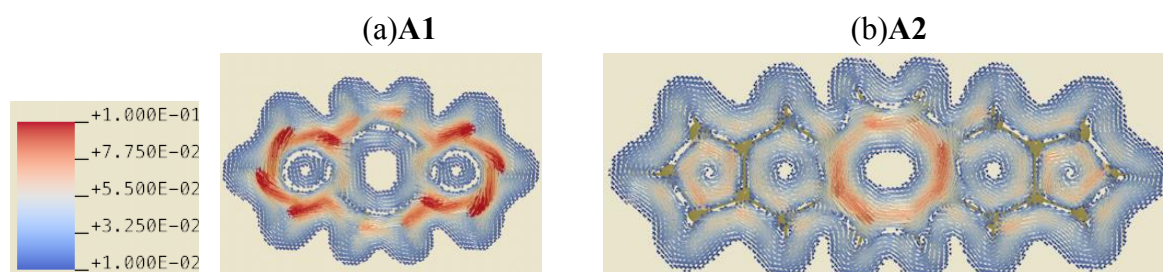


Figure 2. Magnetically induced current (MIC) density plots of **A1** (a) and **A2** (b).

Table 1. Diradical characters y and second hyperpolarizabilities γ of **A1-D1**

	A1	B1	C1	D1
y	0.03	0.00	0.00	0.26
$\gamma[\times 10^3 \text{ a.u.}]$	37.0	12.8	22.6	75.8

Table 2. Diradical characters y and second hyperpolarizabilities γ of **A2-D2**

	A2	B2	C2	D2
y	0.51	0.00	0.10	0.69
$\gamma[\times 10^3 \text{ a.u.}]$	1300	48.8	152	913

【参考文献】 [1] C. Yuan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842. [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 885. [3] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575; K. Fukuda et al., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 10620.