

【序】縮合多環系導電性高分子には、電子の局在・非局在に起因した芳香（アロマトニック，A）型とキノイド（Q）型の2種類の構造異性体が知られている。本研究で扱った複素5員環高分子（ポリヘテロール）においてもA型とQ型の2種の構造異性体が存在するが（図1）その基底状態（電荷中性）においてはA型構造、ドーブ荷電状態においてはQ型構造がそれぞれ安定であるという報告が数多くなされている。このようなA型やQ型といったヘテロール骨格構造は複素環内結合様式と密接に関係しているため、原子価数の異なるヘテロ原子（X）によってその構造に違いが現れることが期待される。本研究では、ヘテロ原子置換が骨格構造に及ぼす影響に着目し、ヘテロ原子の役割や電子相関が及ぼす電子への影響を理論的に考察する。

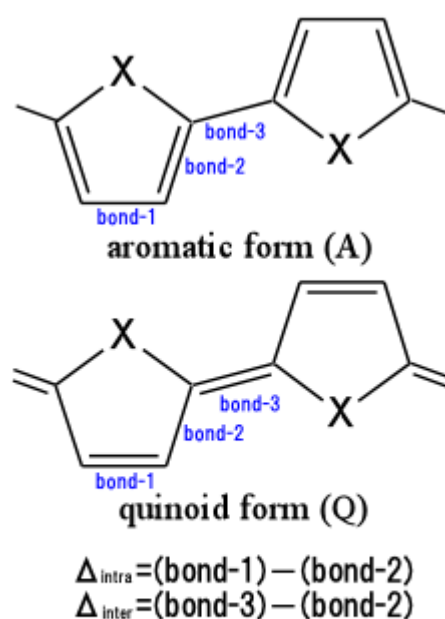


図1. ヘテロールの2種類の構造異性体と $\Delta$ の定義

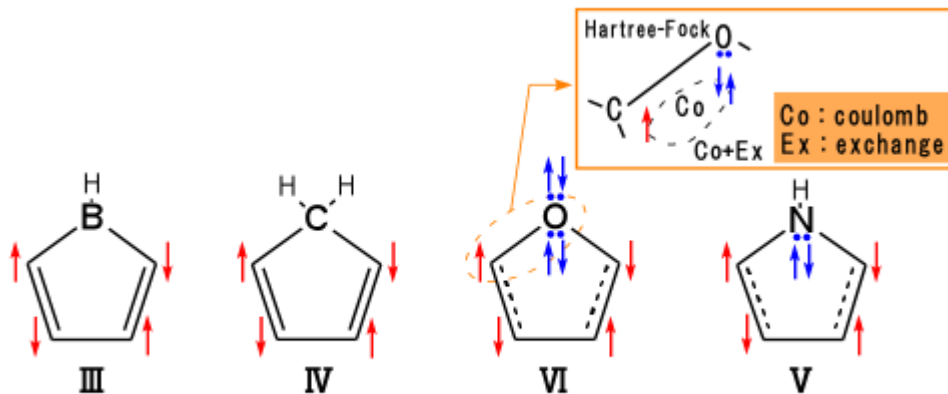


図2. III～VI族の基底状態ヘテロール

【計算方法】ヘテロ原子としてX=B, Al, C, Si, N, O, S, Se, Te（図2）を想定し、分子軌道計算プログラム（Gaussian98）を用いて各ヘテロール重合体の構造最適化および分子軌道計算を行った。計算方法としてはHF法とMP2法並びにDFT(B3LYP)法を用い、基底関数は6-31G\*\*を使用した。一方、無限系周期ポリヘテロールに関しては結晶軌道計算プログラム（CRYSTAL98）を使用した。

【結果と考察】ヘテロールのA性とQ性は2種類の骨格構造パラメータ（intraとinter；図1）を用いてよく特徴付けられる。ヘテロ原子置換による骨格構造の特徴の抽出と体系化を試みた（図3）。HF計算により構造最適化した各ヘテロール重合体ではinterの値はヘテ

ロールの種類によらずほぼ一定であるのに対して、 $\Delta_{\text{intra}}$  の値は種類によって大きく異なっている。これはヘテロ原子置換に伴う結合様式の変化の影響が、主に環内に限定して生じていることを意味している。各ヘテロロールの  $\Delta_{\text{intra}}$  の値を見ると、ヘテロ原子Xが

族の順に置換されるにつれ、各5員環における骨格電子の非局在性が增大している。このヘテロ原子の価電子数は生成される孤立電子対数を決定するが、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$  族ヘテロ原子ではパイ的孤立電子対が存在するため、隣接炭素原子の電子と HF レベルでは  $\pi$  軌道相互作用してしまう(図2)。このため孤立電子対を持たない  $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$  族の場合と比較して bond-2 (図1)の二重結合性が弱まる。しかしながら HF 法では互いに反平行なスピ同士は相関が取り入れられないため、電子相関を取り入れたヘテロ原子との相互作用により骨格構造を決定する必要がある。

図3には MP2 法により電子相関を取り入れ構造最適化した各ヘテロロールでの  $\Delta_{\text{intra}}$  と  $\Delta_{\text{inter}}$  の比較も示した。ヘテロ原子置換に伴う  $\Delta_{\text{intra}}$  変化には HF 法と同様な変化が認められる一方、 $\Delta_{\text{inter}}$  値は9種のヘテロロールにおいて一様に減少した。これは互いに反平行スピ状態にある二つの電子(ヘテロ原子由来と隣接炭素原子由来)間の相関によりその結合性が弱まることによる。さらに電子相関を考慮することにより bond-2 における電子の強局在性そのものも緩和され、相対的に bond-3 の結合性が強まる。こうして電子相関によりヘテロロール系では、骨格ボンド長の均質化が誘発され、電子が非局在化することが予想される。

一方無限周期系ではその荷電状態に対する構造変形を検討した(図4)。安定構造は、電荷中性状態では A 型であるのに対し、ドーパアニオン状態では Q 型である。特徴的なことは、この構造変化は価電子帯上端の不安定化と伝導帯下端の安定化を促しバンドギャップの狭小化をもたらすだけでなく、骨格電子の非局在化を誘発し有効質量を低下させる。この性質により同物質群がドーピングに対して内発的に主鎖伝導性を高めると期待される。

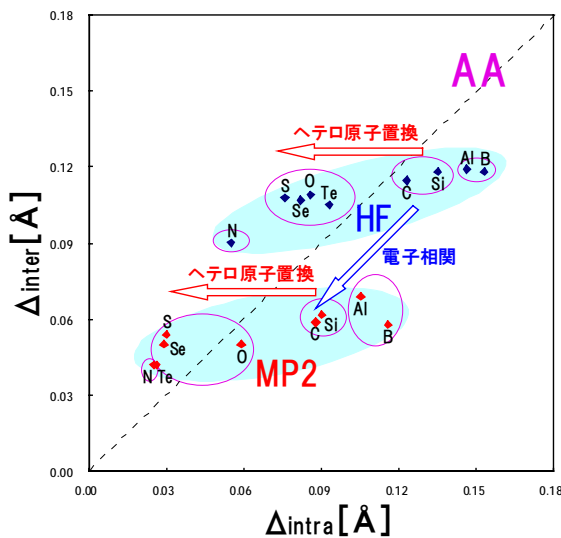


図3. HF法およびMP2法によるヘテロロール5量体の最適化構造

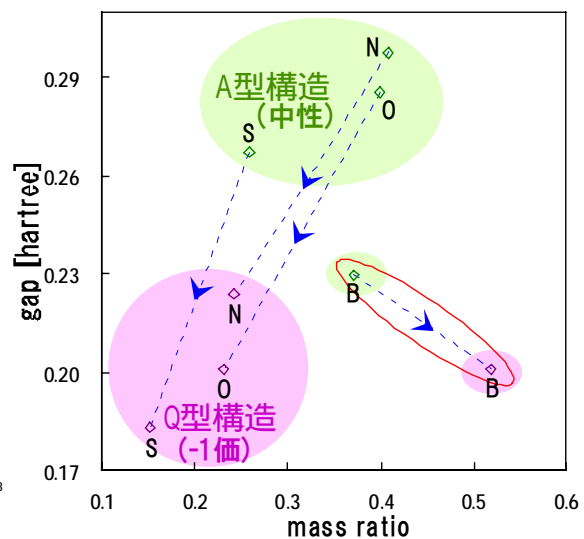


図4. 荷電状態が及ぼす内部構造の変化(中性 -1価)に伴うバンドギャップと有効質量の変化