

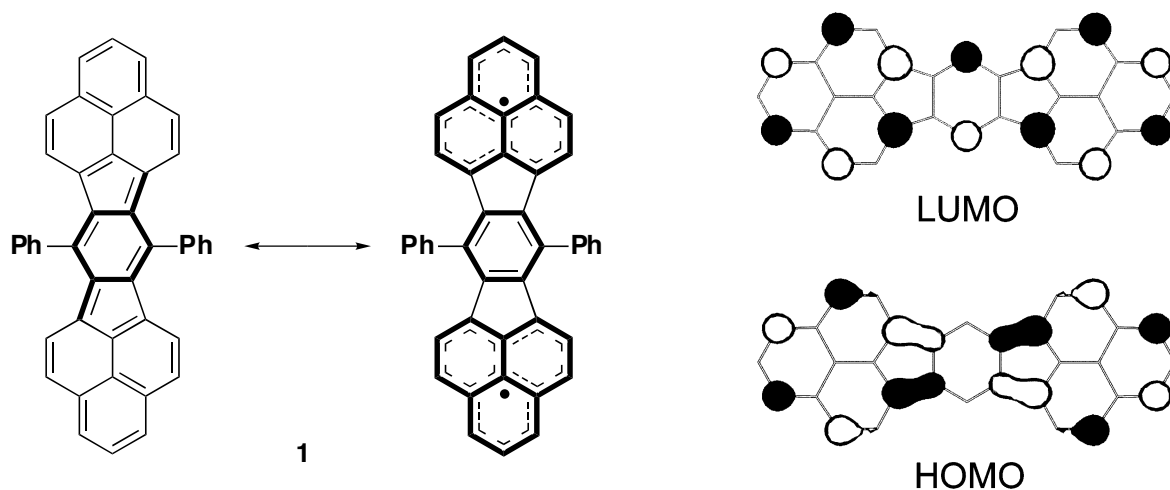
フェナレニル骨格を有する非局在型一重項ビラジカル化合物の 分子間相互作用と電導性

(阪大院理¹, 分子研², 阪市大院理³)

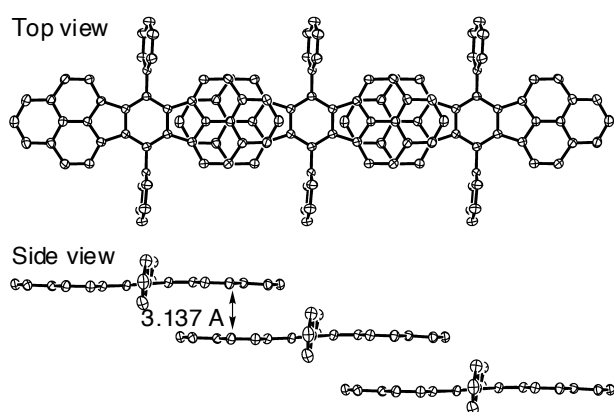
○ 清水 章弘¹, 久保 孝史¹, 坂本 真紀¹, 売市 幹大², 薬師 久弥²,
塩見 大輔³, 佐藤 和信³, 工位 武治³, 森田 靖¹, 中筋 一弘¹

【序】HOMO-LUMO ギャップが小さい化合物はビラジカル性を帯びることが一般的に知られている。それは基底状態に HOMO から LUMO へ二電子励起された電子配置が混ざり一重項ビラジカル構造の寄与が現れるためである。*p*-キノジメタンに代表されるビラジカロイド化合物は、一重項ビラジカル構造の寄与があるため高い反応性を示し、単離は困難である。我々は分子内に *p*-キノジメタン骨格とフェナレニル骨格を組み込むことで、非局在型一重項ビラジカル化合物の単離及び結晶化に成功した。今回、結晶構造をふまえた分子間相互作用と電導性について報告する。

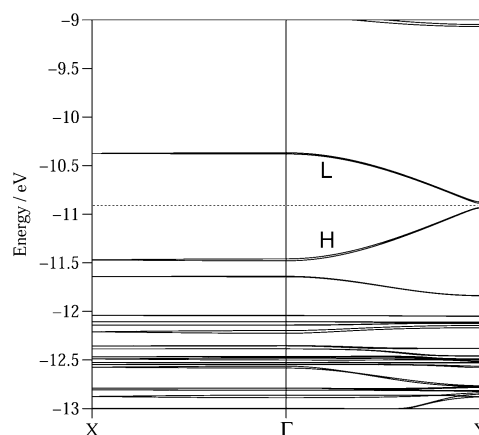
【結果と考察】化合物 **1** は濃緑色の結晶、**1** の共役を拡張した化合物 **2** は濃紫色の結晶であり、**1, 2** 共に空気中でも安定に存在する。CASSCF(2,2)/6-31G//RB3LYP/6-31G**計算から **1, 2** の一重項ビラジカル性は 30%, 50%と見積もられ、スピン密度解析から二つの不対電子は主にフェナレニル骨格上に存在し、互いに反平行の関係を保っていることがわかった。CV 測定の結果 **1, 2** の第一酸化電位と第一還元電位の差 E_1^{sum} は 1.1 V, 1.0 V であり、HOMO-LUMO ギャップが小さいことが明らかになった。このことは電子吸収スペクトル測定で **1, 2** の分子内 HOMO-LUMO 遷移が 743 nm, 866 nm に観測されたことから支持される。HOMO-LUMO ギャップが小さいのは **1, 2** の HOMO と LUMO が、非結合性であるフェナレニルラジカルの SOMO の性質を有しているためである。



X線結晶構造解析の結果、**1**、**2** はフェナレニル骨格同士が HOMO と LUMO の係数の大きい α 位で重なり、 π - π 無限次元鎖を形成していた。この重なり様式はフェナレニルラジカルの π ダイマーと同様である。またフェナレニル面間距離は炭素原子の van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回っており、不対電子が分子間でも相互作用していることが明らかになった。**1**、**2** の室温の電気伝導度は $\sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 0.3 eV, 0.2 eV で半導体的な挙動を示した。結晶構造を基にした EHMO 計算の結果、バンド幅は π - π 積層軸に沿って荷電子帯と伝導帯ともに 0.4 ~ 0.5 eV と大きくなっていった。これは一重項ビラジカルの電子構造のために π - π 距離が短くなり、さらにフェナレニルラジカルダイマーの SOMO-SOMO の重なりと同様の HOMO-HOMO, LUMO-LUMO の重なりがあるためである。

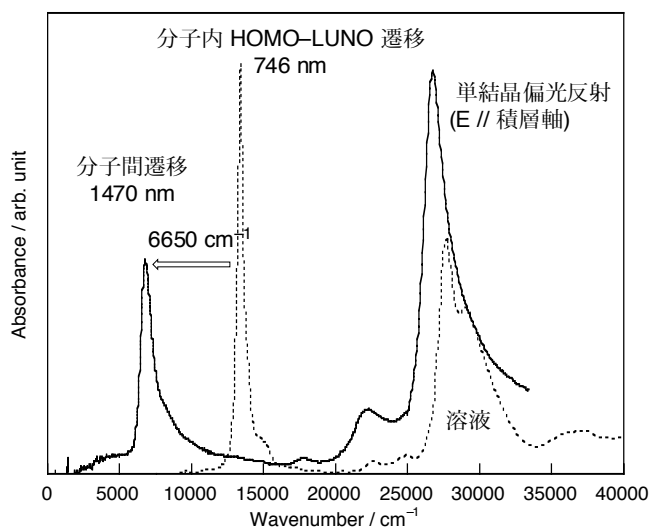


1 の π - π 一次元鎖



1 のバンド計算

1、**2** の固体の電子吸収スペクトルは分子内 HOMO-LUMO 遷移よりも低エネルギー領域に吸収を与えており、分子間遷移が起きている。吸収が低エネルギーシフトしたのは励起子相互作用と電子交換相互作用のためである。また **1** の ^1H NMR スペクトルは室温では Ph 基以外のプロトンが全てブロードニングしており、温度低下に伴い一部のシグナルが先鋭化した。これは一重項ビラジカル性により分子内の不対電子間の相互作用が弱まっており、容易に三重項ビラジカルに熱励起されるためである。**1** の ΔE_{S-T} は磁化率測定より 18 kJ/mol と見積もられた。詳細は当日報告する。



1 の電子吸収スペクトル