

## 2P046 フェナレニルラジカル含有縮環共役系における 中央複素環修飾が3次非線形光学特性に及ぼす効果

(阪大院基礎工<sup>(1)</sup>, 阪大院理<sup>(2)</sup>, 産総研光技術<sup>(3)</sup>, FUNDP<sup>(4)</sup>) ○中川 望<sup>(1)</sup>, 太田 克<sup>(1)</sup>, 岸 亮平<sup>(1)</sup>,  
久保 孝史<sup>(2)</sup>, 鎌田 賢司<sup>(3)</sup>, 太田 浩二<sup>(3)</sup>, Benoît Champagne<sup>(4)</sup>, Edith Botek<sup>(4)</sup>, 森田 靖<sup>(2)</sup>,  
中筋 一弘<sup>(2)</sup>, 高橋 英明<sup>(1)</sup>, 古川 信一<sup>(1)</sup>, 中野 雅由<sup>(1)</sup>

**【緒言】** 最近、開殻  $\pi$  電子共役分子系が、従来の閉殻分子系と比べてその3次非線形光学(nonlinear optics, NLO)特性が著しく増大する可能性が理論的に予測された [1-3]。以前の研究[2]において、我々は中間のジラジカル因子  $y$  を持つ一重項  $\pi$  電子共役分子が閉殻  $\pi$  電子共役分子 ( $y=0$ ) や純粋ジラジカル分子 ( $y=1$ ) と比較して大きな静的第二超分極率  $\gamma$  (3次NLO特性の起源) を持つことを示した。これらの系では、ジラジカル因子を調節することにより  $\gamma$  の制御の可能性が示唆される。一方、理論計算からフェナレニルラジカルを含む縮環化合物は中間のジラジカル因子を持つことが予測されている [3]。そこで、本研究では量子化学計算を用いて、フェナレニルラジカル含有縮環共役系において中央複素環修飾がジラジカル因子および3次非線形光学特性に与える影響を明らかにする。

Figure 1 はフェナレニルラジカル含有縮環共役系分子**1-5** で、**I** (ジラジカル構造) と**II** (キノイド構造) の共鳴構造の寄与が予想される。分子**1** と分子**2** は中央のベンゼン環に5員環がつく位置が異なる。分子**1** と分子**2** の比較により、*paralortho*キノイド構造の寄与と3次非線形光学特性との関係を調べる。また、分子**3, 4, 5** は分子**2** の中央のベンゼン環をPyrrole, Furan, 2,4-Cyclopentadien-1-one にそれぞれ置換した分子である。**2** と**3-5** の比較から、中央の複素環の芳香族性の変化と、ジラジカル因子  $y$  および  $\gamma$  との相関について考察した。

**【理論】** Pyrrole, Furan は5員環複素環化合物であり、4個の炭素原子にある  $\pi$  電子とヘテロ原子にある非共有電子対とが非局在化することによって芳香族性を持つが、窒素原子と酸素原子の電気陰性度の大きさから Pyrrole の方が Furan よりも芳香族性が大きい。一方、2,4-Cyclopentadien-1-one は電荷分離した共鳴構造 (**5-II**) の寄与が大きく、芳香族性はさらに小さくなる。共鳴構造より、中央の複素環の芳香族性が大きいほど両端のラジカルが安定化すると考えられるので、ジラジカル性の大きさは、**5 < 4 < 3 < 2** となることが予想される。

**【計算手法】** 構造最適化には UB3LYP 法を用い、基底関数に 6-31G\*\* を用いた。ジラジカル因子  $y$  の算出には UHF/6-31G\* による自然軌道 (UHF natural orbital) を用いた。 $\gamma$  (長軸方向成分) は UBHandHLYP/6-31G\* を用いた Finite Field 法により算出した。全ての計算にはGaussian 03を用いた。

**【結果・考察】** 結果を Table 1 に示す。分子**2** のジラジカル因子 (0.923) は分子**1** のジラジカル因子 (0.770) よりも大きな値となり、1.0 に近い値 (純粋ジラジカル状態) となった。このことは、分子**2** の  $\gamma$  値 ( $472 \times 10^3$  a.u.) が分子**1** の  $\gamma$  値 ( $2284 \times 10^3$  a.u.) よりも小さな値となることとよく対応している。

また、分子 **2** の中央のベンゼン環を Pyrrole 環, Furan 環, 2,4-Cyclopentadien-1-on 環で置き換えるとジラジカル因子は順に減少した (**3**:  $\gamma=0.899$ , **4**:  $\gamma=0.731$ , **5**:  $\gamma=0.367$ )。これは、最初の予想通り、中央の複素環の芳香族性の減少の傾向と対応している。分子 **3,4** は中間のジラジカル因子を持つ系であるが、分子 **5** はより小さなジラジカル因子を持ち閉殻系に近い系であることがわかる。実際、中間のジラジカル因子を持つ分子 **3,4** の  $\gamma$  値 (**3**:  $\gamma=1558\times 10^3$  a.u., **4**:  $\gamma=1929\times 10^3$  a.u.) は純粋ジラジカルに近い分子 **2** ( $\gamma=472\times 10^3$  a.u.) や閉殻に近い分子 **5** ( $\gamma=431\times 10^3$  a.u.) の  $\gamma$  値に比べて大きな値を示した。以上のように、これらフェナレニルラジカル縮環化合物では、中央環の化学修飾によりジラジカル因子を変化させることで、 $\gamma$  値の制御可能性が期待される。

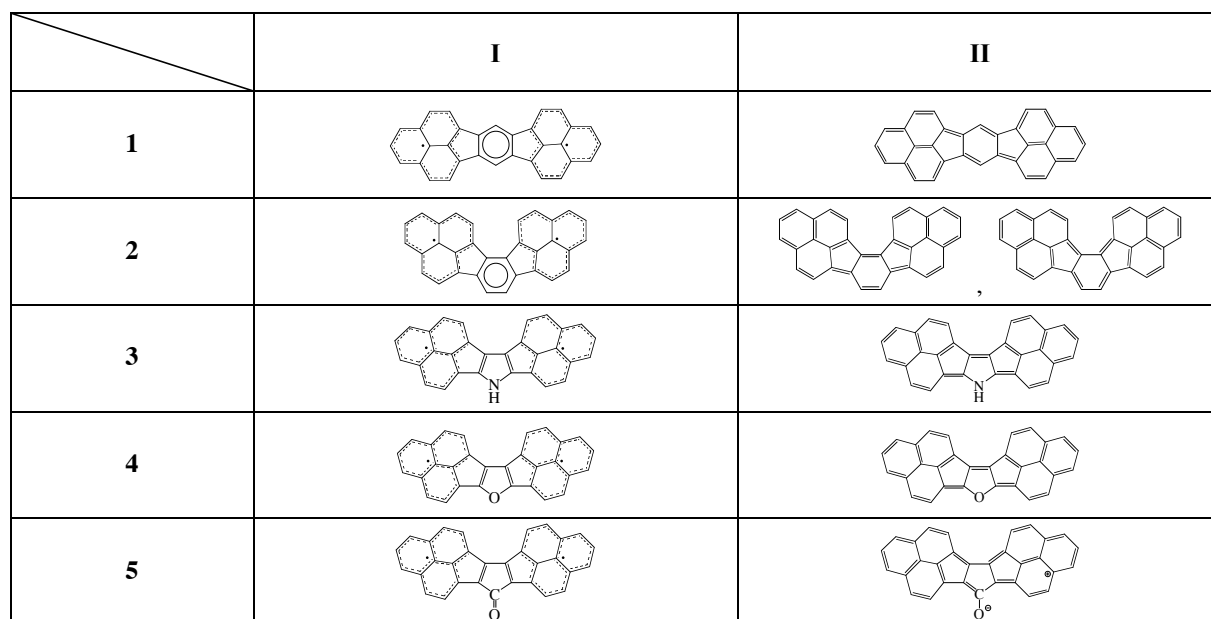


Figure 1. 分子 **1** – **5** の共鳴構造 (**I** はジラジカル構造, **II** はキノイド構造)

Table1. ジラジカル因子( $\gamma$ )と静的第二超分極率( $\gamma$ )

System	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$\gamma$ [-] <sup>a)</sup>	0.746	0.923	0.899	0.731	0.367
$\gamma$ [ $\times 10^3$ a.u.] <sup>b)</sup>	2383	472	1558	1929	431

<sup>a)</sup> Calculated by the occupation numbers of UHF natural orbitals

<sup>b)</sup> Calculated by the UBHandHLYP method with the 6-31G\* basis set.

## References

- [1] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 885.
- [2] M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, R. Kishi, S. Ohta, N. Nakagawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 142.
- [3] M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, A. Takebe, H. Takahashi, S. Furukawa, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Yamaguchi, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne and E. Botek, *J. Chem. Phys.* (2006) in press.