

平成 26 年度 京都大学化学研究所スーパーコンピューターラボラトリー利用報告書
含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価
Synthesis of Strained π -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学化学研究所材料機能化学研究系高分子制御合成研究領域・茅原栄一

背景と目的

ポリパラフェニレン、ポリチオフェンのような π 共役系化合物の π ラジカルカチオンやカチオン種は、有機電子デバイスにおける導電性と密接に関係する化学種である。そのため、それらの分子構造、電子状態の解明や、デバイス特性との関連性を明らかにする研究が基礎化学のみならず材料科学の分野から広く展開されている。¹⁾ 我々はすでに、ベンゼン環がパラ位で結合した環状構造を持つ化合物、シクロパラフェニレン(CPP)の酸化・還元特性について検討を行い、CPP の酸化電位は CPP のサイズに大きく依存し、小さな CPP ほど酸化されやすいことを明らかにしている。²⁾ さらに、最近、[8]CPP の化学酸化による[8]CPP ラジカルカチオンおよびジカチオンの単離・同定に成功している。³⁾ 本研究では、CPP 酸化種の特性について理論的検討を行った。

結果と考察

DFT 計算 (B3LYP/6-31G*) により、中性の[8]CPP、[8]CPP ラジカルカチオン ([8]CPP^{•+})、およびジカチオン([8]CPP²⁺)の構造最適化を行った (Figure 1)。その結果、いずれの場合でも、 D_{4h} 対称を持つ、ジグザグ型のコンホメーションを有する構造が、最安定構造として求まった。ベンゼン環のなす二面角は、中性の[8]CPP で 30.8° である一方で、[8]CPP^{•+}、[8]CPP²⁺では、 22.7° 、 14.0° と二面角が小さくなっていることが分かった。さらに、結合長の比較を行ったところ、[8]CPP^{•+}、[8]CPP²⁺では、8CPP に比べキノジメタン構造の寄与が大きく、特に、その寄与は[8]CPP²⁺でより顕著であることが分かった。さらに、Mulliken 密度解析により、酸化種におけるスピン、電荷について解析した。その結果、いずれのカチオン種に置いても、スピン密度、電荷ともにパラフェニレンの分子全体に均等に非局在化していることが分かった。これは、ESR および NMR 測定において、等価なスペクトルが観測された実験事実とよい一致を示していた。

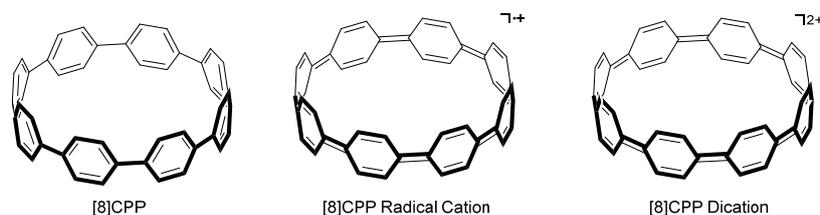


Figure 1. Structure of [8]CPP, [8]CPP radical cation, and [8]CPP dication.

References: (1) (a) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897. (b) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724. (c) Nishinaga, T.; Komatsu, K. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 561. (2) Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84-100. (3) (a) Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722-13726. (b) Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *21*, 82-85.