

Title	含歪み 共役化合物の合成とその物性評価
Author(s)	茅原, 栄一
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2016), 2015: 3-3
Issue Date	2016-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/214412
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

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。¹⁾ 我々は最近、末端構造の無いオリゴパラフェニレンのモデル化合物とみなせる、シクロパラフェニレン (CPP, Figure 1a) の酸化還元特性について検討を進めている。²⁾ 本研究では、最近合成に成功したサイズの異なる CPP ラジカルカチオン ([N]CPP^{•+}, Figure 1b)、ジカチオン ([N]CPP²⁺, Figure 1c) の理論的解析、特にそれらの電子状態 (スピンや電荷の分布) について検討を行った。³⁾

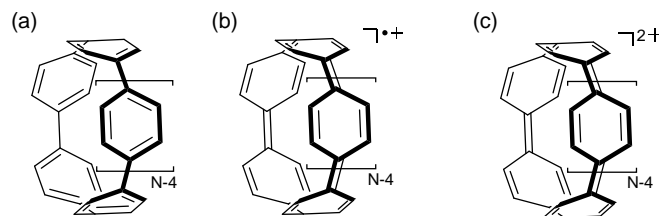


Figure 1. Structures of a) CPP, b) CPP radical cation, and c) CPP dication.

結果と考察

DFT 計算 [(U)B3LYP/6-31G*] により求めた、[N]CPP^{•+} および [N]CPP²⁺ (N = 5-12) の最安定構造を用いて Mulliken 密度解析を行った。一例として、[5]CPP の結果を Figure 2 に示

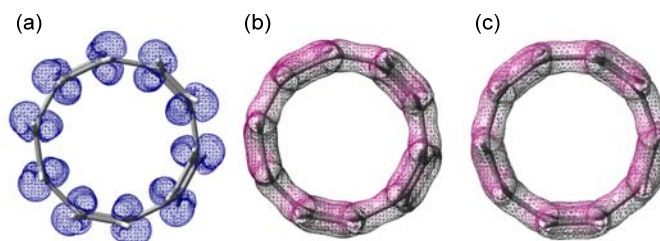


Figure 2. Calculated a) spin density of [5]CPP^{•+} and charges of b) [5]CPP^{•+}, c) [5]CPP²⁺.

した。その結果、いずれの環サイズの酸化種においても、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。この結果は、ラジカルカチオンでは ESR で等価な水素に由来するシグナル分裂が観測され、ジカチオンの ¹H NMR ではシングレットのピークのみが観測された実験事実を支持するものであった。

参考文献 (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. (2) (a) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354. (b) Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722-13726. (c) Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *21*, 82-85.

発表論文: Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338.