

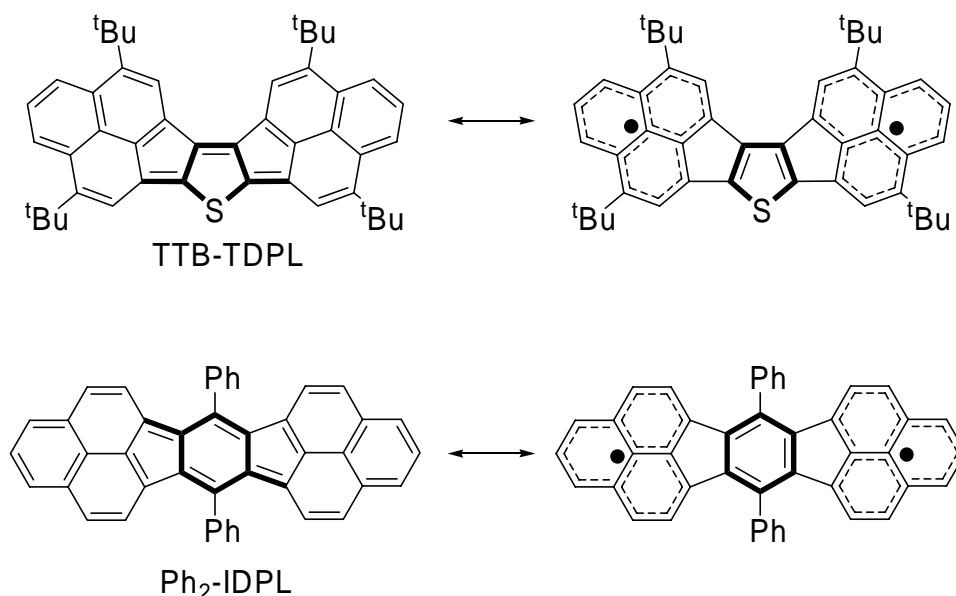
非局在型一重項ビラジカル

1) 研究目的

水素分子が二つの水素原子に開裂する途中段階では、二つの不対電子の相互作用が弱まった領域（中間解離領域）が存在する。常態にある水素分子は、二つの不対電子が互いに空間を共有し合うことで共有結合を形成しているが、中間解離領域では互いに離れた空間で相互作用しあうようになり、一重項ビラジカル性を帯びてくる。この中間解離状態にある電子構造を長期間安定に存在させ、その電子構造に由来する特徴を見出していくのがこの研究の目的である。また、究極的には、中性閉殻単分子を結晶化させるだけでポリアセチレンのような無限共役系を構築することも目指している。

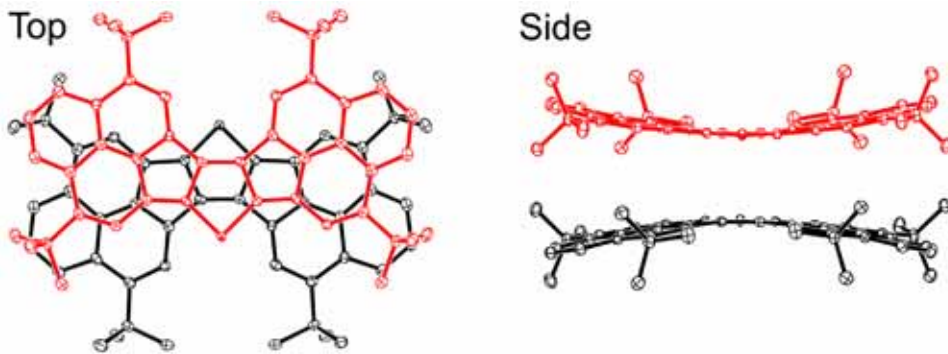
もちろん水素分子をある中間解離状態に長時間保持することは不可能に近い。しかし有機化学を駆使することで、その電子構造と等価な電子構造を創り出す事は可能である。例えば、ビラジカロイド化合物と呼ばれる一重項ビラジカル化合物がその例である。しかし一重項ビラジカル化合物は、一般に非常に反応性の高い物質である。そのためその殆どが低温マトリクス中での検出に留まっている。一重項ビラジカル種を安定化させるには、不対電子を非局在化させ熱力学的に安定化させる必要がある。我々は、不対電子の非局在化ユニットとしてフェナレニル骨格に注目した。

代表的なビラジカロイド骨格であるキノイド構造に、フェナレニルを組み合わせることで、熱力学的に安定な一重項ビラジカル化合物が得られるはずである。この分子設計に基づいた次のような分子を新規に合成し、その特徴を精査した。



2) 結果

TTB-TDPL は分子中央にチエノキノイド骨格を有する分子である。アセナフテンを出発物質として、16段階で合成を行なった。量子化学計算によるとビラジカル性は 35% (Neese の式を使用) である。このビラジカル性の為、嵩高い *tert*-Bu 基を有しているにもかかわらず、分子中央部分が湾曲して van der Waals 接触以下の距離で - 平面が近づいている。



また、熱励起三重項状態への遷移や、Woodward-Hoffmann 則に従わない環状付加反応も観測され、ビラジカル性の特徴が強く反映された結果が得られている。この研究により、一重項ビラジカル性が分子間相互作用に特異的な性質を有することが明らかとなった(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6474)。

$\text{Ph}_2\text{-IDPL}$ は TTB-TDPL の結果を踏まえ、一重項ビラジカル性の分子間相互作用が最大限顕著化するように設計された分子である。不對電子密度の大きいフェナレニル骨格上の置換基を無くし、分子間相互作用がフェナレニル骨格上で発生するようになっている。合成は 16 段階で行なった。量子化学計算によるとビラジカル性は 30% (NOON を使用。ちなみに Neese の式だと 71%) である。期待通り結晶中では、フェナレニル環同士が見事に重なり、しかも炭素の van der Waals 接触をはるかに下回る距離で π - π 接触していた。さまざまな実験結果から分子内と分子間の不對電子間相互作用の比は、2.8 : 1 と見積もることができ、ポリアセチレンの 1.27 : 1 という比率にかなり近づきつつある。即ちこの分子は単分子でありながら、集合状態ではポリアセチレンのような無限共役電子構造に近づきつつあるといえる。この予想を支持する結果は、溶液と固体の電子吸収スペクトルに見られる。固体の HOMO-LUMO バンドは溶液の HOMO-LUMO バンドよりも 6500 cm^{-1} 低エネルギーシフトしており、固体中で共役が非常に広がっていることを物語っている。電気伝導度も単成分炭化水素としては最も高い $\sigma_{\text{RT}} = 5 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ ($E_{\text{a}} = 0.3\text{ eV}$) を示した。この研究により、一重項ビラジカル化合物が、再結晶を行なうだけで非常に状態の揃った無限共役系を与える可能性を有していることを証明した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6564)。

