

シクロパラフェニレン骨格内に発生したマルチラジカルの構造と電子の性質

(広大院理¹・Ruđer Bošković Institute²・京大化研³) ○宮澤 友樹¹・王 哲¹・松本 岬¹・波多野 さや佳¹・Antol Ivana²・山子 茂³・安倍 学¹

Structure and Electronic Character of Multi-radicals Embedded in Curved Paraphenylene Unit (¹Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, ³Institute for Chemical Research, Kyoto University)

○Yuki Miyazawa,¹ Zhe Wang,¹ Misaki Matsumoto,¹ Sayaka Hatano,¹ Ivana Antol,² Shigeru Yamago,³ Manabu Abe¹

Molecules featuring π conjugated systems and open-shell character have been actively studied in recent years because of their unique properties. The control of the most stable spin multiplicity of localized diradicals by substituents and elemental effects have been investigated in our laboratory. In this study, localized diradical units are introduced in curved paraphenylene unit. Spin-spin interaction in the curved system is particularly interested.

Keywords : Multi-radicals; Curve effect; Spin multiplicity; Cycloparaphenylene

湾曲した共役系を持つ分子や開殻系分子は、特異的な性質を有することから、近年盛んに研究が行われている。これまでに当研究室では局在化シクロペンタン-1,3-ジラジカルの最安定スピン多重度に関する研究が行われており、2位の置換基や元素効果により最安定スピン多重度が制御可能であることを見出している⁽¹⁾。この一連の研究を基礎とし、本研究では、ジラジカルユニットを湾曲したパラフェニレン骨格で結合させたマルチラジカル種に着目した。湾曲したパラフェニレン骨格に導入されたジラジカルユニットは、フェニル基を介したラジカル間の結合性相互作用に加えて、環形成に伴う湾曲効果⁽²⁾により、キノイド構造の形成や環全体での芳香族性の発現、高い反応性など直鎖状とは異なる性質を有することが予想される。

本研究では、湾曲したパラフェニレンで繋がれたジラジカル前駆体となるアゾ分子 **AZ-[n]CPP** (n: ベンゼン環の数) を設計し、量子化学計算によって、そのスピン多重度と構造に対する π 電子系の湾曲効果を調査した。また、**AZ-6CPP** の合成に成功し、それらの光学特性・光反応性を調査した。その結果、マクロ環骨格内でのマルチラジカル種は非環状のものよりも反応性に富む新たな知見を見出し、加えて、湾曲効果により最安定スピン多重度が変化することを理論・実験的に明らかにした。

(1) Abe, M.; Ye, J.; Mishima, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3808-3820.

(2) Matsumoto, M.; Antol, I.; Abe, M. *Molecules*, **2019**, *24*, 209.

