

バイラジカル性色素の量子化学計算による分子設計

○日吉 淳也、林 慶浩、川内 進
東工大院理工 有機・高分子物質専攻

【Introduction】

ラジカルを二個に持つものをバイラジカルといい、バイラジカル性を持つ分子は一般にバイラジカロイドと呼ばれる。バイラジカロイドは閉殻種と異なり、多様な電子遷移を起こす^[1]。これにより長波長吸収や酸化還元過程における高い可逆性を示すことから、色素増感太陽電池や二次電池を始めとする有機エレクトロニクス分野で近年脚光を浴びつつある。バイラジカロイドは一般にキノイド構造を持つ必要がある^[2]。しかしながら、バイラジカル性やバイラジカロイドの分子設計に関する研究は過去にあまり例がない^[3]。そこで我々は、バイラジカロイドの中でベンゾビスチアジアゾール(BBTD)に着目し、ドナー分子となる芳香族置換基を導入してドナー・アクセプター・ドナー型の化合物を設計した。

【Method】

計算方法として密度汎関数法を用い、汎関数に ω B97XD を使用した。基底関数には 6-31+G(d,p) を用いた。これらの計算手法を用いて基底状態の構造最適化・励起状態の評価を行った。バイラジカル性はスピン演算子の期待値 $\langle S^2 \rangle$ で評価した。

【Results】

BBTD 誘導体(Figure.1)が、高いバイラジカル性を持つことを量子化学計算により明らかにした。バイラジカル性の強弱の条件の一つとして、ドナー-アクセプター間のエネルギー準位の寄与が挙げられる。またヘテロ原子の位置も深く関係する事がわかった。例えば Figure.2 のように縮環したピロロピロールをドナー基とした BBTD-Pp では、ピロロピロール上の窒素原子の位置や BBTD 骨格との結合様式によってバイラジカル性が大きく変化する。本講演ではこのようなバイラジカロイドに対して、量子化学計算の立場から探求した結果を報告する。

【Reference】

- [1] Y.Matsui et al, 有機合成化学会誌, vol.70, No.5 (2012)
[2] Gray J. Snyder, J.Phys.Chem. A 2012, 116, 5272-5291
[3] Jurgen Fabian and Rasmus Peichert; J. Phys. Org. Chem. 2010, 23 1137-1145

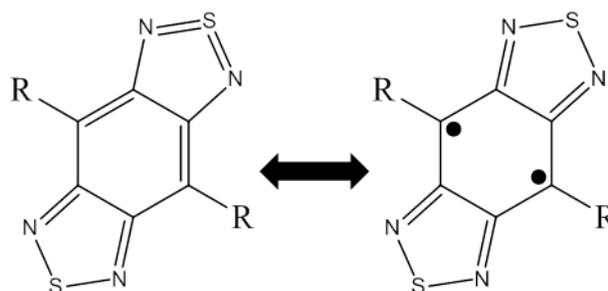


Figure.1 benzo-bis (1, 2, 5-thiadiazole) backbone

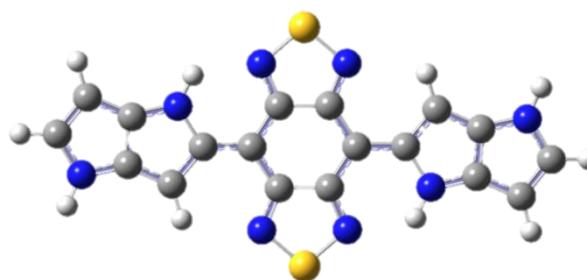


Figure.2 BBTD-Pp