

ビス-ペリアズレン連結二量体のアニオン種・カチオン種の電子構造についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 CSRN⁵)

○島田魁智¹・岸亮平^{1,2,3,4}・北河康隆^{1,2,3,4,5}

Theoretical study on the electronic structure of anion and cation species of directly linked bis-periazulene dimers

(¹Graduate of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴ICS-OTRI, Osaka University, ⁵CSRN, Osaka University)

Kaichi Shimada¹, Kishi Ryohei^{1,2,3,4}, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,5}

Synthesis and isolation of bis-periazulene (cyclohepta[def]fluorene) derivatives were reported, and their unique open-shell electronic structures were revealed. On the other hand, the synthesis and isolation of several directly linked azulene dimers showing unique linking-position-dependent electronic structures and properties were reported. In this regard, directly linked dimers of bis-periazulene can be attractive candidates for novel stimuli-responsive open-shell molecular systems with tunable electronic properties. Here, we theoretically investigated the geometric features and electronic structures of several dimers of bis-periazulene in the anionic and cationic states using quantum chemical calculations.

Keywords : Bis-periazulene, Azulene, Quantum Chemical Calculation, Open-shell Character

近年、ビス-ペリアズレン（シクロヘプタ[def]フルオレン）誘導体の合成と単離が報告され、アズレンとは異なる特異な電子構造を示すことが明らかになった¹⁾。この系では、閉殻型構造、アズレン骨格由来の双性イオン型構造に加え、複数の開殻型構造の共鳴混成体として記述され(Fig. 1)、外部環境の変化に敏感であると考えられる。一方、アズレンを直接繋いだ連結二量体は、その結合位置によって異なる電子構造を示すことから、有機電界効果トランジスタへの応用が注目されている²⁾。一部の二量体では七員環の特性を活かし、pH によって可視光領域で可逆的な吸収波長の変化を示すことも報告されている。³⁾

そこで本研究では、新たな刺激応答性開殻分子系の候補としてビス-ペリアズレンの種々の連結二量体に着目した。二量体のアニオン、カチオン状態の構造や電子状態を量子化学計算により検討し、連結位置と各状態での主要な共鳴構造の関係を解析することで、電子状態を制御する因子について議論した。

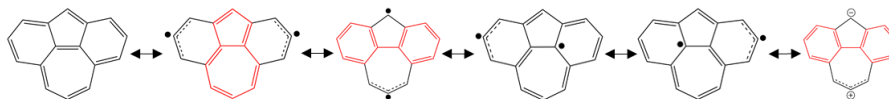


Fig.1 Important canonical forms in the resonance structure of bis-periazulene

- 1) Horii, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370-3375.
- 2) Katagiri, H. et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 4738-4746.
- 3) Murai, M. et al., *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2721-2725.