

アズレン骨格を含む開殻縮環 π 共役分子系への置換基導入による電子状態変化に関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 OTRI-Spin⁵)
 ○松本 優太¹・島田 魁智²・岸 亮平^{2,3,4}・多田 幸平²・北河 康隆^{2,3,4,5}

Theoretical study on changes in electronic structures by introduction of substituent groups into open-shell fused-ring π -conjugated molecules involving azulene skeleton (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*QIQB, Osaka University*, ⁴*ICS-OTRI, Osaka University*, ⁵*OTRI-Spin, Osaka University*) ○Yuta Matsumoto,¹ Kaichi Shimada,² Ryohei Kishi,^{2,3,4} Kohei Tada,² Yasutaka Kitagawa,^{2,3,4,5}

Recently, organic compounds that exhibit bistability have attracted attention in terms of molecular device applications such as molecular switches and memristors. In such applications, it is important to study not only the structures and properties of the main skeleton but also changes in the structures and properties due to the introduction of substituents. In this study, we have investigated the effect of introducing substituents on the structure and electronic state of various open-shell fused-ring π -conjugated molecular systems including azulene skeleton, which may exhibit bistability, based on quantum chemical calculations.

Keywords : *Open-shell molecular systems; Electronic structure; Quantum chemical calculation; Substituent effects*

近年、双安定性を示す有機化合物が分子スイッチやメモリストなど分子デバイス応用の観点から注目されている。このような応用において、主骨格だけでなく、置換基導入による構造や状態の変化を検討することは重要である。

双安定性を示す可能性があるアズレン骨格を含む開殻縮環 π 共役分子として、ビスペリアズレン(**1**)に着目した。この分子の基底電子状態は、閉殻型、双性イオン型、開殻型の構造の重ね合わせで記述される¹⁾。適切な化学修飾を導入し、外場印加や環境効果によりこのバランスを可逆制御する機構が明らかになれば、前述する分子デバイス応用に向けた設計指針の構築に役立つと期待される。本研究ではまず、無置換体の構造や電子状態について、種々の量子化学計算の近似法の適用範囲なども含めて検討した。その結果をもとに、Fig. 1 に示す位置への置換基導入が与える影響を考察した。

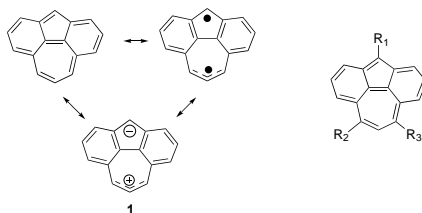


Fig. 1. Resonance structure of bis-periazulene (**1**) and its tri-substituted derivative.

1) K. Horii et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370.