

Dicyclopenta-fused acene の 2 電子酸化還元状態およびホウ素・窒素置換系の開殻性と芳香族性の鎖長依存性についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大基礎工²・阪大 CSRN³・阪大 QIQB⁴) ○清水 陽介¹・岸 亮平^{1,4}・吉田 航¹・池内 雅登²・正田 迅己²・中野 雅由^{1,3,4}

Theoretical study on chain-length dependences of open-shell characters and aromaticities of two-electron redox states and boron-/nitrogen-substituted systems of dicyclopenta-fused acenes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²School of Engineering Science, Osaka University, ³Center for Spintronics Research Network, Osaka University, ⁴Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University) ○ Yosuke Shimizu¹, Ryohei Kishi^{1,4}, Wataru Yoshida¹, Masato Ikeuchi^{1,2}, Jinki Syouda^{1,2}, Masayoshi Nakano^{1,3,4}

Recently, open-shell molecules of $4n\pi$ -electron systems have attracted attention as novel optical/magnetic functional materials. In contrast, details of electronic structures and properties of $(4n\pm2)\pi$ electron systems have not been well clarified. In this study, we investigate chain-length dependences of open-shell characters and aromaticities of two-electron redox states and hetero-substituted systems of dicyclopenta-fused acenes using quantum chemical calculations. **Keywords:** Quantum chemical calculation; Open-shell characters; Aromaticity; Two-electron redox; Boron-/nitrogen-substitution

近年、優れた外場応答機能発現の観点から、新奇光・磁気機能分子として開殻一重項分子が検討され、特に狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ反芳香族化合物の設計との関連が注目されている。 $4n\pi$ 電子系である中性 dicyclopenta-fused acene (DPA; 図 1) は、主寄与な共鳴構造として開殻型と閉殻型を持ち、環数 N の増加に伴うジラジカル因子 y (開殻性の指標) の増大機構が解明されている¹⁾。一方、DPA の 2 電子酸化還元状態やヘテロ置換系は $(4n\pm2)\pi$ 電子系となり、これらの系においても鎖長と開殻性との関係が示唆されるが、その機構の詳細は未解明である。そこで本研究では、DPA ($N = 3-7$) の 2 電子酸化還元状態、および等 π 電子構造を有するヘテロ (ホウ素/窒素) 置換系の開殻性と芳香族性の鎖長依存性を量子化学計算に基づき議論する。

対象系の構造を D_{2h} 対称性の制限下で RB3LYP-D3/6-311G*レベルで最適化し、LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)/6-311G*レベルの自然軌道の占有数から y を算出した。その結果、2 電子酸化還元状態では、同じ N における y の値が中性状態と比べ低下する結果が得られた ($N=3$ の 2 電子酸化状態を除く)。しかし、各状態における y の鎖長依存性の傾向は大きく異なり、2 電子還元状態では中性状態と同様に N に対して単調増加するのに対し、2 電子酸化状態では増減を繰り返す複雑な依存性を示す結果が得られた。これは開殻性の原因となる軌道準位の入れ替わりに起因すると考えられる。発表では、芳香族性の変化やヘテロ置換系との比較についても議論する。

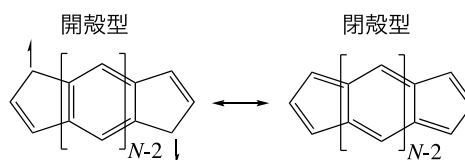


図 1. 中性 DPA の共鳴構造

1) Motomura, S. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.