

ビス-ペリアズレンの連結二量体モデルの電子構造についての理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSEC⁴・阪大 ICS-OTRI⁵・阪大 SRN-OTRI⁶)

島田魁智¹・坂井亮太²・岸亮平^{2,3,4,5}・北河康隆^{2,3,4,5,6},

Theoretical study on electronic structures of directly-linked bis-periazulene dimer models

(¹School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ³QIQB, Osaka University, ⁴RCSEC, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University, ⁶SRN-OTRI, Osaka University)

Kaichi Shimada¹, Ryota Sakai², Ryohei Kishi^{2,3,4,5}, Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5,6}

Recently, synthesis and isolation of bis-periazulene (cyclohepta[def]fluorene) derivatives were reported and these derivatives are shown to exhibit unique electronic structures that are different from that of azulene. On the other hand, several directly-linked azulene dimers have been reported to exhibit variety of electronic structures depending on the linking position. In this study, we investigated the relationship between the linking position and the electronic structure of directly-linked bis-periazulene dimer models 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⁾。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が報告されている²⁾。ビス-ペリアズレンの基底状態は、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るため(Fig. 1)、各構造のバランスは、化学修飾や周囲環境によって大きく変化すると考えられる。そこで本研究では、ビス-ペリアズレンの種々の連結二量体(Fig. 2)の構造や電子状態を、量子化学計算を用いて検討した。特に連結位置の違いが、共鳴構造のバランスの変化を通じて、二量体の電荷移動性や開殻性に与える影響を議論した。

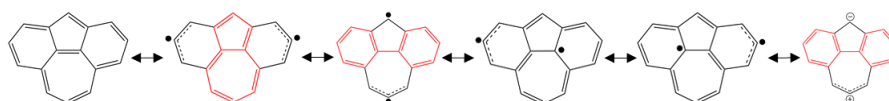


Fig.1 Important canonical forms in the resonance structure of bis-periazulene

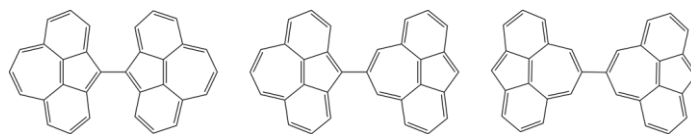


Fig.2 Covalently-linked dimers of bis-periazulene investigated in this study

- 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