

Dicyclopenta-fused acene の 2 電子酸化還元状態の開殻電子構造 についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 CSRN⁴・阪大 ICS-OTRI⁵) 清水 陽介¹・○岸 亮平^{1,2,3}・北河 康隆^{1,2,3,4}・中野 雅由^{1,2,3,4,5}

Theoretical study on open-shell electronic structures of dicyclopenta-fused acenes in the two-electron redox states (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴CSRN, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University) Yosuke Shimizu,¹ ○ Ryohei Kishi,^{1,2,3} Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4} Masayoshi Nakano^{1,2,3,4,5}

$4n\pi$ -Electron systems with small HOMO-LUMO gaps are known to have unique physico-chemical properties related to their antiaromaticities and open-shell characters. However, details of electronic structures in the two-electron redox states of such $4n\pi$ -electron systems have not been well discussed. In this study, we discuss open-shell electronic structures of dicyclopenta-fused acenes in the two-electron redox states by using quantum chemical calculations.

Keywords : Open-Shell Character; Quantum Chemical Calculation; Antiaromatic Molecules; Electron Redox States; Dicyclopenta-Fused Acenes

将来のデバイス材料への応用を目指し、従来系を凌駕する外場応答機能を示す開殻分子材料の開発に注目が集まっている。中野らは、開殻性の指標であるジラジカル因子 y と分子レベルの三次 NLO 物性の関係の解析表現を導出した¹⁾。その結果、中間の y を持つ開殻一重項分子系において従来閉殻系を凌駕する三次 NLO 物性を示す機構が示され、様々な y を持つ開殻 NLO 分子系が提案されてきた。 y の具体的な制御方法として、狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ反芳香族化合物の分子設計との関連が注目されている。元村らは、縮環反芳香族分子である dicyclopenta-fused acene (Neutral DPA; Fig. 1) の縮環数 N と y 、 γ の関係を量子化学計算により検討し、 N に伴う y の変化や芳香族性、物性の変化機構を明らかにした²⁾。DPA の 2 電子酸化還元 (redox) 状態では、DPA の骨格構造で $(4n\pm2)\pi$ の電子構造が実現し、中性状態と比べて電子構造や物性に大きな変化をもたらされることが期待される。DPA 骨格は開殻性を持つ縮環分子に組み込まれる場合も多く、中性状態の電子構造やその N 依存性については多くの検討がなされているが³⁾、redox 状態における電子状態 (開殻性、芳香族性) や物性変化の機構の詳細は十分検討されていない。本研究では DPA の 2 電子 redox 状態を対象とし、電子状態の N 依存性を量子化学計算により検討する。 $(4n\pm2)\pi$ 系でありながら発現する可能性がある redox 状態の開殻性とその機構について議論する。

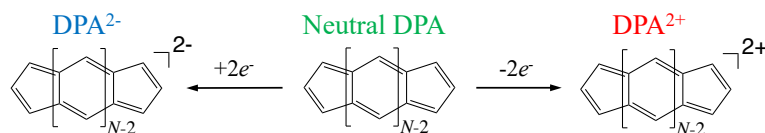


Figure 1. Structures of neutral DPA and their two-electron redox states

1) Nakano, M. et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001. 2) Motomura, S. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20575. 3) Nagami, T. et al., *Chem.-Eur. J.*, **2018**, 24, 13457.