

八員環を含む開殻縮環共役分子の構造、電子状態、物性に関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSES⁴・阪大 CSRN⁵・阪大 ICS-OTRI⁶) ○土田 聖也¹・岸 亮平^{2,3,4}・坂井 亮太²・池内 雅登²・北河 康隆^{2,3,4,5}・中野 雅由^{2,3,4,5,6}

Theoretical studies on the structures, electronic states and properties of open-shell fused-ring conjugated molecules involving eight-membered rings (¹*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*QIQB, Osaka University*, ⁴*RCSEC, Osaka University*, ⁵*CSRN, Osaka University*, ⁶*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Seiya Tsuchida¹, Ryohei Kishi^{2,3,4}, Ryota Sakai², Masato Ikeuchi², Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5}, Masayoshi Nakano^{2,3,4,5,6}

Conjugated molecules involving eight-membered rings tend to exhibit interesting electronic structures and properties due to the $4n\pi$ antiaromaticity of the eight-membered ring part. Although the parent eight-membered ring is known to have a non-planar structure, it is expected that chemical modification or external field control can modulate their structures, electronic states, and properties. In this study, we will discuss the relationship between the structures, aromaticities, open-shell characters and properties of conjugated molecules composed of five-, six- and eight-membered rings by using quantum chemical calculations.

Keywords : *Quantum Chemical Calculation; Open-Shell Character; Electronic States; Antiaromatic Molecules ; Eight-Membered Rings*

八員環を含む共役分子は、 8π 系の反芳香族性に由来する興味深い構造、電子状態、物性を示す。シクロオクタテトラエン (COT) 単分子の一重項状態の安定構造は非平面の *tub* 型であるが、化学修飾や外場制御などにより構造や電子状態、物性を変化できることが期待される。近年、COT を組み込んだ縮環分子系に関する複合機能開拓がなされている¹⁾。これに対し、一重項状態で開殻性を示す開殻分子系の分子設計も盛んに行われてきた。開殻縮環共役分子系の設計においては、複数の五員環を導入し、共鳴構造の観点から小さな HOMO-LUMO ギャップを実現し開殻性を制御する戦略が多数提案、報告されている²⁾。本研究では、八員環の両側に五員環を縮環させた分子 **1** と、さらにその両端に六員環を縮環させた π 拡張系 **2**、**3** について検討する (Fig. 1)。 8π 系の両側に 5π 系を縮環させ、八員環から五員環への電荷移動が生じると、理想的には各環が 6π 系となると期待される。縮環位置や化学修飾によりこの電荷移動の程度を調整できれば、基底状態の構造平面性や開殻性、芳香族性が制御可能となると期待される。またこれらに連動して、励起状態や三重項状態、および関連する物性の制御も期待される。そこで本研究ではまず、量子化学計算に基づきこれらの系の基底状態の電子構造と物性を比較検討する。

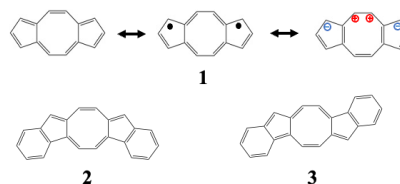


Figure 1. Resonance structure of **1**, and π -extended systems **2** and **3**.

1) Yuan C. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8842; Kimura R. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 132, 16572. 2) Konishi A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 560; H. Hayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 20444.