

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02723

研究課題名(和文)m-キノジメタンを基盤とする開殻性分子の電子構造と物性の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Electronic Structures and Physical Properties of m-Quinodimethane-Based Open-Shell Molecules

研究代表者

清水 章弘 (Shimizu, Akihiro)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30584263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：m-キノジメタンの不対電子の相互作用を制御することにより、ジラジカルの基底スピン多重度を制御できると着想して研究を行った。m-キノジメタンを基盤とする基底三重項の縮合多環炭化水素として、非ケクレ炭化水素であるトリアンギュレン誘導体および窒素ドーピングトリアンギュレンカチオン誘導体と、ケクレ炭化水素であるビスジベンゾ[3,4:5,6]シクロヘプタ[1,2-a:2,1-d]ベンゼン誘導体の合成と単離に成功した。基底三重項の縮合多環炭化水素を初めて結晶として単離することに成功し、基底三重項ジラジカルの近赤外発光を初めて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで基底三重項の縮合多環ジラジカルは不安定であるとされてきたが、本研究ではその常識を打ち破り、様々な基底三重項のジラジカルが単離可能であり、空気中で取り扱えるほど安定なジラジカルも存在することを明らかにした。不対電子間に働く強磁性的相互作用は非常に大きく、室温でも不対電子の向きが揃っており、また、優れた光学的および電気化学的性質を示すことを明らかにしており、今後の機能性磁性材料への応用の可能性を示す研究であると考えている。

研究成果の概要(英文)：We have studied m-quinodimethane-based diradicals considering that their spin multiplicities could be changed by controlling the interaction of unpaired electrons and succeeded in the synthesis and isolation of triplet polycyclic diradicals, including a triangulene derivative which is a Kekule hydrocarbon, nitrogen-doped triangulene cation, and a bisdibenzo[3,4:5,6]cyclohepta[1,2-a:2,1-d]benzene derivative which is a Kekule hydrocarbon. These studies are the first examples of triplet polycyclic hydrocarbons isolated as crystals and NIR-emissive triplet diradical.

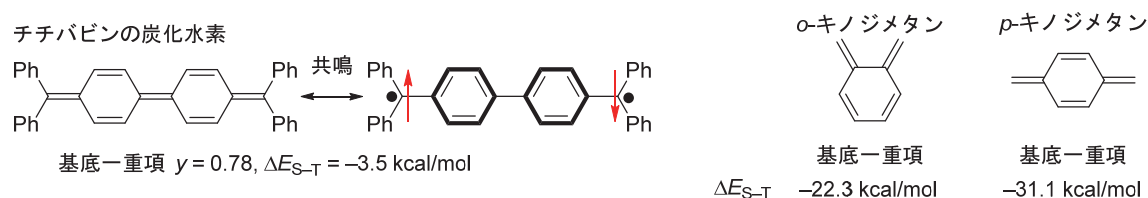
研究分野：構造有機化学

キーワード：ラジカル ジラジカル 基底三重項 ケクレ炭化水素 非ケクレ炭化水素 キノジメタン

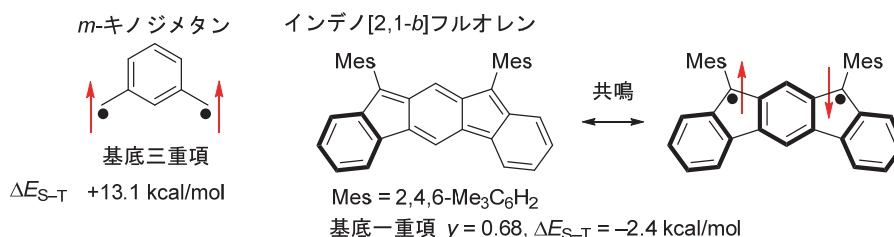
様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ケクレ構造とジラジカル構造の共鳴で記述される一重項開殻性分子は、小さな HOMO と LUMO のエネルギー差や不対電子に起因する特異な電子構造を有するため、半導体や色素、有機磁性体などの機能性材料として近年盛んに研究されている (Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.)。従来の一重項開殻性分子は、チチバビンの炭化水素に代表されるように、*o*- または *p*-キノジメタン構造を有しており、キノイド構造とピラジカル構造の共鳴で記述される (ジラジカル構造の寄与の大きさを y で表し、 $y=0$ のとき閉殻、 $y=1$ のとき完全開殻とする)。比較的安定であるため、様々な一重項開殻性分子が研究されており、研究し尽くされた感もあった。



一方、*m*-キノジメタンはキノイド構造を描けない基底三重項ジラジカルであり、反応性が非常に高いため、*m*-キノジメタン構造を有する一重項開殻性分子の研究例は少ない。例えば、研究代表者らのインデノ[2,1-*b*]フルオレン誘導体など数例である (Shimizu, Tobe, et al. *ACIE* **2013**, *52*, 6076.)。この分子は縮環したベンゼン環を介して不対電子が相互作用して、キノイド構造を描けるため、基底一重項になる。また、*m*-キノジメタンは、*o*- および *p*-キノジメタンと比較して一重項状態と三重項状態のエネルギー差 (ΔE_{S-T}) が小さいため、不対電子の相互作用を制御することにより、分子の基底スピン多重度を制御でき、新しい開殻性分子を創出できると着想した。



2. 研究の目的

本研究では、*m*-キノジメタンを基盤とする基底三重項の縮合多環ジラジカルを設計・合成し、特異な電子状態やそれに起因する物性を明らかにすることを目的として、非ケクレ炭化水素であるトリアンギュレン誘導体 **1b** および 窒素ドープトリアンギュレンカチオン誘導体 **2** と、ケクレ炭化水素であるビスジベンゾ[3,4:5,6]シクロヘプタ[1,2-*a*:2,1-*d*]ベンゼン誘導体 **3** を研究した。

3. 研究の方法

基底三重項ジラジカル **1b**, **2**, **3** を合成し、NMR、ESR、質量分析、X 線結晶構造解析等で同定した。ジラジカルは空気中では不安定であると予想されたので、封管したガラス器具中での発生および結晶化を検討した。また、置換基として、かさ高いメシチル基を導入したジラジカル合成・単離を検討した。基礎物性を紫外可視赤外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、酸化還元電位の測定から明らかにし、 ΔE_{S-T} を温度可変 NMR、ESR、磁化率測定から明らかにして、基底スピン状態を実験的に決定した。また、Gaussian 16 を用いて量子化学計算を行い、基底スピン状態、開殻性、スピン密度分布、軌道エネルギーや励起エネルギーを計算して、ジラジカル電子構造を詳細に明らかにした。

4. 研究成果

1) 基底三重項の非ケクレ炭化水素：トリアンギュレン誘導体

J. Am. Chem. Soc. **2021**, *143*, 19599.

m-キノジメタン構造を有するトリアンギュレン (**1a**) は基底三重項の非ケクレ炭化水素であり、約 70 年前に合成が検討されて以来、数多くの研究者が合成に挑戦してきた (図 1a)。しかし、非常に不安定であるため、低温マトリックス中での ESR による観測や、超高真空かつ極低温条件下での金属表面上での合成が報告されているのみであり、詳細な電子状態や物性は未解明であった。また、基底三重項の縮合多環炭化水素を結晶として単離した研究例もなかった。

本研究では、かさ高い *tert*-ブチル基とメシチル基を導入して速度論的に安定化した誘導体 **1b** を設計した (図 1a)。メシチル基の導入の際に、 α,β -不飽和カルボニル化合物への 1,4-付加反応が競合する問題があったが、有機ランタン試薬を用いることにより、目的の位置へのメシチル基の導入を実現し、**1b** の合成・単離に成功した (図 1b)。**1b** は窒素雰囲気下でカラムクロマトグラフィーにより精製できるほど安定であることも見出し、かさ高い置換基の導入が基底三重項の縮合多環炭化水素の速度論的安定化にも効果的であることを明らかにした。また、ESR 測定から (図 1c)、不対電子がジグザグ端に存在することを明らかにし (図 1d)、磁化率測定から **1b** が基底三重項であり、2 つの不対電子間の強磁性的相互作用が非常に大きいことを明らかにした (図 1e)。本研究は基底三重項の縮合多環炭化水素を初めて結晶として単離した研究である。

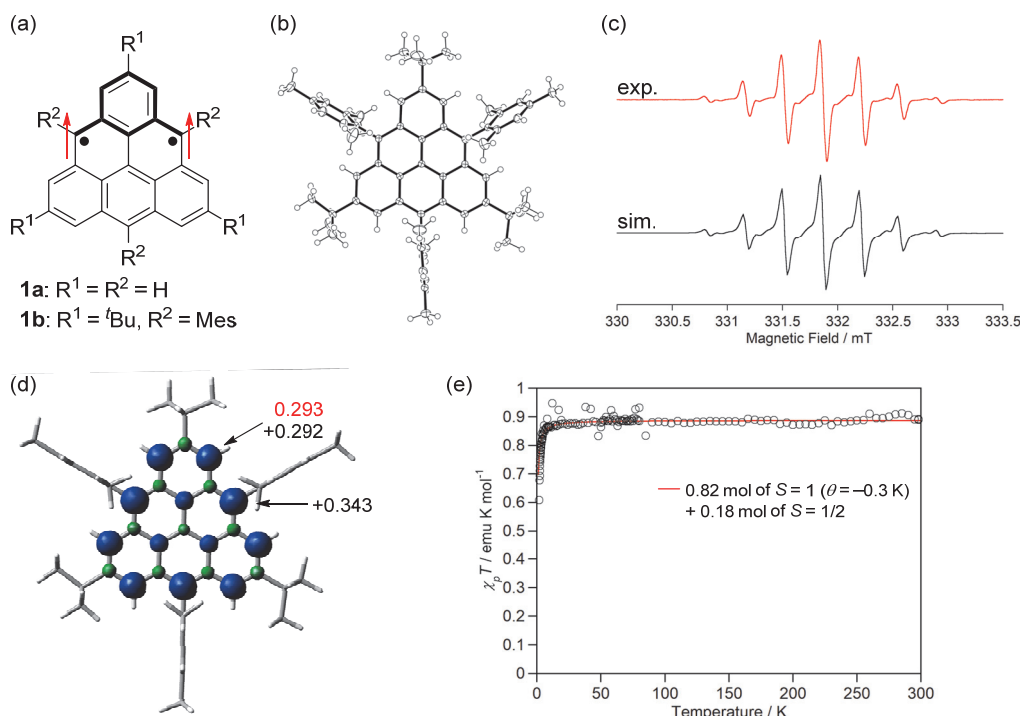


図 1. (a) **1** の構造式、(b) **1b** の結晶構造、(c) **1b** の ESR スペクトル、(d) **1b** のスピン密度分布、(e) **1b** の磁化率

2) 基底三重項のジラジカルカチオン：窒素ドープトリアンギュレンカチオン誘導体

Angew. Chem., Int. Ed. **2023**, *62*, e202302714.

トリアンギュレン誘導体 **1b** の分子中央の炭素原子を窒素カチオンに置き換えたジラジカルカチオン **2** を設計し (図 2a)、合成・単離に成功した (図 2b)。**2** は GPC による精製が可能であり、溶液を空気にさらしても数日間分解しないほど安定であることを見出した。また、**1b** と等電子構造である **2** は、**1b** と同様に基底三重項であり、ESR 測定 (図 2c) から不対電子がジグザグ端に存在することを明らかにした (図 2d)。さらに、**1b** は交互炭化水素であるため、軌道の交互対称性により、 $T_0 \rightarrow T_1$ 遷移が禁制であるのに対し、**2** では窒素カチオンにより、軌道の交互対称性が低下し、 $T_0 \rightarrow T_1$ (α -HOMO \rightarrow α -LUMO) 遷移が許容になることにより、近赤外領域に比較的強い吸収 (815 nm) を示すことを明らかにした (図 2e)。また、骨格が剛直であるために近赤外領域の発光 (845 nm) を示すことを見出した。本研究は基底三重項ジラジカルカチオンの近赤外発光を初めて明らかにした研究である。

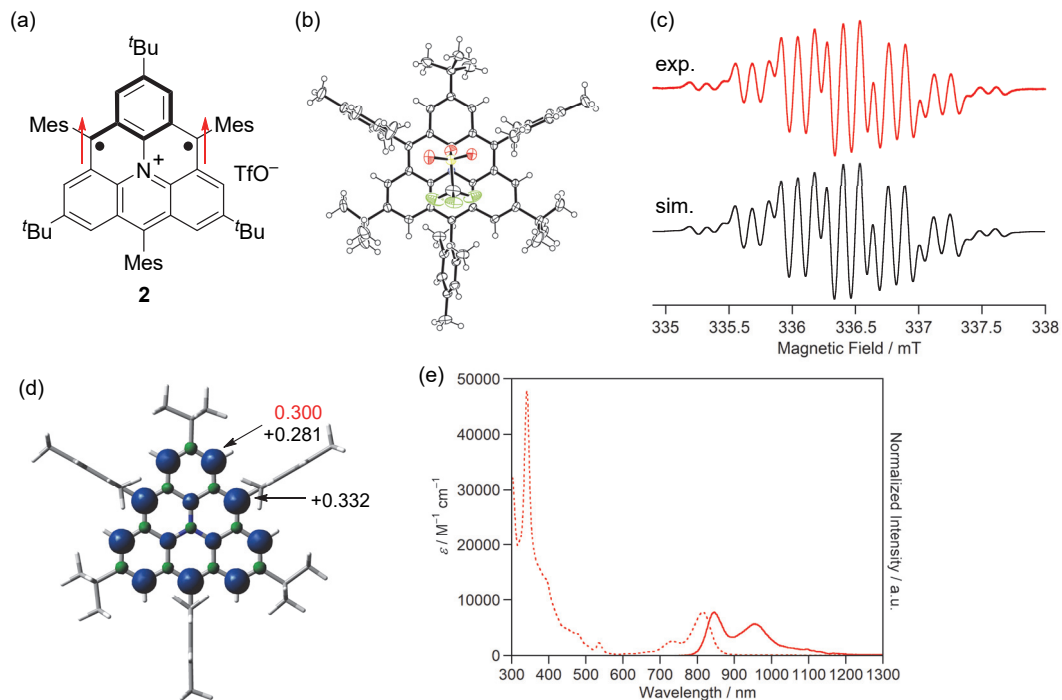


図 2. (a) **2** の構造式、(b) **2** の結晶構造、(c) **2** の ESR スペクトル、(d) **2** のスピン密度分布、(e) **2** の吸収および発光スペクトル

3) 基底三重項のケクレ炭化水素：ビスジベンゾシクロヘプタベンゼン誘導体

Angew. Chem., Int. Ed. **2022**, *61*, e202205729.

ほとんどすべてのケクレ炭化水素は、不対電子の結合性の相互作用が大きいために基底一重項であり、基底三重項であることが実験的に明らかにされているものは、低温マトリックス中で発生させた一例のみであり、電子状態や物性は未解明であった。

本研究では、*m*-キノジメタンをビフェニルで架橋した構造の新規ケクレ炭化水素 **3** を設計した (図 3a)。外側のビフェニル部位を介して二つの不対電子の間に結合性の相互作用が働くものの、ケクレ構造において芳香族性を示すベンゼン環 (青色) が三つ減少するため、結合性の相互作用は小さく、その一方で、三重項状態は *m*-キノジメタン構造により安定化されるように分子を設計している。ジクロロ体を亜鉛で還元することにより、**3** の合成・単離に成功し、結合長と量子化学計算から、外側の四つのベンゼン環の芳香族性が大きいことを明らかにした (図 3b)。また、温度可変 ESR 測定により、**3** が基底三重項であることを実験的に明らかにし (図 3c)、両性の酸化還元特性を示すことも見出した。本研究は、基底三重項のケクレ炭化水素を初めて単離した研究である。

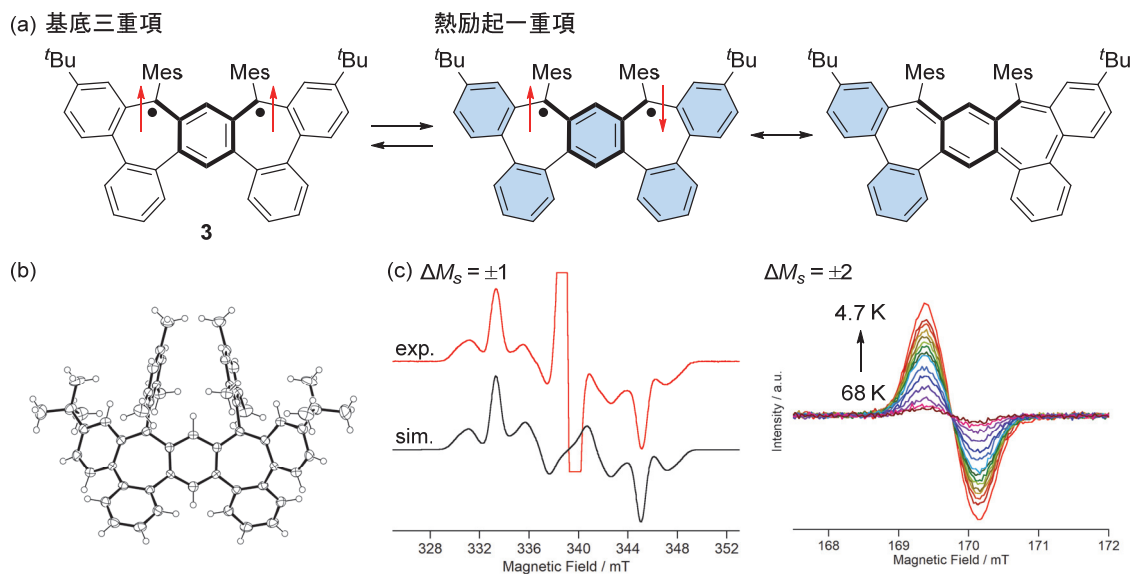


図 3. (a) **3** の平衡、(b) **3** の結晶構造、(c) **3** の ESR スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimizu Akihiro, Arikawa Shinobu, Morikoshi Tetsuya, Shintani Ryo	4. 巻 95
2. 論文標題 m-Quinodimethane-based fused-ring triplet hydrocarbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 401 ~ 412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2023-0208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimizu Akihiro, Hayashida Masaaki, Ochi Yuta, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Shintani Ryo	4. 巻 12
2. 論文標題 Zwitterionic Open-Shell Singlet Diradical with Solvent-Dependent Singlet-Triplet Energy Gap	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202300224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arikawa Shinobu, Shimizu Akihiro, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Murai Masahito, Yamaguchi Shigehiro, Shintani Ryo	4. 巻 62
2. 論文標題 A Kinetically Stabilized Nitrogen Doped Triangulene Cation: Stable and NIR Fluorescent Diradical Cation with Triplet Ground State	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202302714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202302714	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimizu Akihiro, Morikoshi Tetsuya, Sugisaki Kenji, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Shintani Ryo	4. 巻 61
2. 論文標題 Synthesis and Isolation of a Kekule Hydrocarbon with a Triplet Ground State	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202205729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202205729	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Arikawa Shinobu, Shimizu Akihiro, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Shintani Ryo	4. 巻 143
2. 論文標題 Synthesis and Isolation of a Kinetically Stabilized Crystalline Triangulene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19599 ~ 19605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c10151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Akihiro, Shintani Ryo, Kayama Ayane	4. 巻 53
2. 論文標題 Anthracene-Based Zwitterion with a Small HOMO-LUMO Energy Gap	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 4042 ~ 4047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1543-4018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Akihiro, Ishizaki Yu, Horiuchi Shun, Hirose Takashi, Matsuda Kenji, Sato Hiroyasu, Yoshida Jun-ichi	4. 巻 86
2. 論文標題 HOMO-LUMO Energy-Gap Tuning of π -Conjugated Zwitterions Composed of Electron-Donating Anion and Electron-Accepting Cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 770 ~ 781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 芳賀祐紀, 清水章弘, 川村勇貴, 有川忍, 新谷亮
2. 発表標題 非ケクレ炭化水素ジベンゾ[de, jk]ペンタセンの合成と光学および電気化学的特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高木樹, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 トルキセンを基盤とするラジカルの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akihiro Shimizu, Tetsuya Morikoshi, Kenji Sugisaki, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Ryo Shintani
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of a Kekule Hydrocarbon with a Triplet Ground State
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芳賀祐紀, 川村勇貴, 有川忍, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 速度論的に安定化した基底三重項炭化水素ジベンゾ[de, jk]ペンタセン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有川忍, 清水章弘, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 五月女光, 宮坂博, 村井 征史, 山口茂弘, 新谷亮
2. 発表標題 窒素ドーブトリアンギュレンカチオンの合成と磁気および光学特性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名	Akihiro Shimizu, Shinobu Arikawa, Tetsuya Morikoshi, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Ryo Shintani
2. 発表標題	Synthesis and Characterization of Polycyclic Hydrocarbons with a Triplet Ground State
3. 学会等名	25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	清水章弘, 森腰哲也, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 新谷亮
2. 発表標題	ジシクロヘプタベンゼンを基盤とする基底三重項ケクレ炭化水素の合成と物性
3. 学会等名	第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	林田雅章, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題	アンスロキシルラジカルとフェナジニルラジカルを空間的に近接させた開殻性分子の合成と物性
3. 学会等名	日本化学会第102春季年会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	横田衛, 清水章弘, 宮澤友樹, 安倍学, 新谷亮
2. 発表標題	基底一重項の縮合多環炭化水素カルベンの発生と観測
3. 学会等名	日本化学会第102春季年会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名 有川忍, 清水章弘, 塩見大輔, 佐藤和信, 新谷亮
2. 発表標題 含窒素トリアンギュレンカチオンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林田雅章, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 アンスロキッドとフェナジニウムを近接させた開殻性双性イオンの合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有川忍, 清水章弘, 塩見大輔, 佐藤和信, 新谷亮
2. 発表標題 速度論的に安定化したトリアンギュレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水章弘, 越智勇太, 石崎優, 新谷亮
2. 発表標題 近赤外吸収を示すフェナジニウムを基盤とする双性イオン
3. 学会等名 第45回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田淳生, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 カルバゾール骨格を有する開殻性双性イオンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森腰哲也, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 ジシクロヘプタ[a,d]ベンゼンを基盤とする基底三重項ケクレ炭化水素の創出
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横田衛, 木村祐太, 清水章弘, 新谷亮
2. 発表標題 シクロペンタ[a]ペントレニルラジカル誘導体とその酸化還元種の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akihiro Shimizu, Shinobu Arikawa, Ryo Shintani
2. 発表標題 Nitrogen-Containing Polycyclic Zwitterion with Singlet Biradical Character
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科 新谷研究室
<http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/poc/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------