

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01918

研究課題名(和文) マルチラジカル分子の創出に基づく弱い電子対の間に働く相互作用の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the interaction between weak electron pairs based on the creation of multi-radical molecules

研究代表者

久保 孝史 (Kubo, Takashi)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、弱い電子対形成が可能なラジカル種を多数配置した分子系(=マルチラジカル系)を新たに合成し、弱い電子対の共役を分子構造と電子構造の観点から詳細に明らかにし、その特殊な電子状態に起因する特徴的な物性・機能性を見出すことで、「弱い電子対が共役した系の物質科学」を確立することを目的としている。実際に、フルオレニルラジカル、ジアザフルオレニルラジカル、フェナレニルラジカルの多量体の合成に挑み、フルオレニルラジカルとフェナレニルラジカルについては、ラジカル前駆体の環状多量体の構造を確認することができた。また、フェナレニル環状多量体については、ラジカルの発生も確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一重項ピラジカルの研究については、現在、Tobe, Wu, Haley, Chiなど多くの著名な研究者がこの分野に関わり、精力的に研究を行っている。しかし、依然としてマルチラジカル系の例は少なく、弱い電子対の共役という概念は、実験的検証が待たれている状況である。本研究では、新規化合物合成と各種分光測定という研究代表者の実験的アプローチと、研究分担者の助力を得た高精度な理論的アプローチを組み合わせることで、弱い電子対の共役の本質的理解を深めることを目指した。得られているラジカル多量体の電子構造を今後明らかにすることで、「弱い電子対の共役」の科学が一気に進展すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study aims to establish "material science of systems with conjugated weak electron pairs" by (1) newly synthesizing molecular systems with many radical species capable of weak electron pair formation (=multiradical systems), (2) clarifying the conjugation of weak electron pairs in detail in terms of molecular and electronic structures, and (3) finding characteristic physical and functional properties that result from their special electronic states. In fact, we attempted to synthesize multimeric forms of fluorenyl radicals, diazafluorenyl radicals, and phenalenyl radicals, and for fluorenyl radicals and phenalenyl radicals, we were able to confirm the structure of the cyclic multimer of the radical precursor. For the phenalenyl cyclic multimer, we were also able to confirm the generation of radicals.

研究分野：構造有機化学

キーワード：弱い電子対 一重項ピラジカル 共役 フルオレニル フェナレニル マルチラジカル

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

$\pi$ 共役系化合物は、 $\pi$ 電子の非局在化によって多彩な物性を示すことから、様々な機能性材料に利用されてきた。現在でも優れた発光素子や二次電池などに用いる高機能材料を開発するために、多くの科学者が精力的に研究を行っている。そのような優れた機能を発揮する $\pi$ 共役系化合物の多くは、すべての電子が対をなしている閉殻電子構造を有している。一方、不対電子を分子内に残した開殻電子構造を有する化合物、すなわちラジカル種もまた、その特異な物性・機能性の観点から、近年多くの注目を集めている。例えば、スピントロニクス材料やスピンをプローブとして用いる医療診断薬などは、最近のトレンド研究となっている。

この閉殻と開殻の性質を併せ持つ、非常に特殊な $\pi$ 共役系化合物も世の中には存在する。一重項ビラジカル種と呼ばれるその化合物は、電子が弱く対形成した電子状態にあることから、化学構造式では閉殻の構造(すなわちケクレ構造)が書けるものの、ラジカル的な性質を示すという、特異な振る舞いを示す。本研究者はこれまでに、一重項ビラジカル種の電子構造解明と、その特殊な電子構造に特徴づけられる新現象の探索を行ってきた。そして一重項ビラジカル種の研究をすすめる過程で、本研究者は弱い電子対同士が相互作用した場合、どのような電子構造を持ちうるのか、さらには、どのような特徴的な現象が見いだせるのか、について関心が芽生えてきた。換言すると、弱い電子対が共役した系の性質は、通常の共役系(=強い電子対が共役した系)と比較して、どのような点に大きな違いがみられるのか、という疑問を抱くようになった。これが、本研究課題の学術的問いである。

### 2. 研究の目的

電子対の強さの程度が電子物性の違いに反映される好例として、原子周りの構造がともに正四面体であるダイヤモンドとケイ素を挙げることができる。結合の強さに注目してみると、炭素-炭素単結合は 346 kJ/mol の強さを持っているのに対し、ケイ素-ケイ素単結合は 222 kJ/mol の強さしかない。そのため、価電子帯と伝導帯のバンドギャップを比較すると、ダイヤモンドは 5.47 eV であるのに対し、ケイ素は 1.11 eV とかなり小さい。このバンドギャップの違いは、絶縁体と半導体という電気伝導特性の違いにつながっている。このように、弱い電子対が共役する系は従来の共役系とは大きく異なる振る舞いをすることが期待されるが、そのような分子系は希少であり、未解明のことが多く残されているのが現状である。

そこで本研究では、①弱い電子対形成が可能なラジカル種を多数配置した分子系(=マルチラジカル系)を新たに合成し、②弱い電子対の共役を分子構造と電子構造の観点から詳細に明らかにし、③その特殊な電子状態に起因する特徴的な物性・機能性を見出すことで、「弱い電子対が共役した系の物質科学」を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 弱い電子対が共役する分子の合成：本研究の目的に沿ったモデル分子として、フルオレニルラジカルが環状に連結された [N]cyclo-1,8-fluorenyl を設定した。フルオレニルラジカルを重要な構成要素とした理由は、不対電子が分子全体に非局在化するものの 9 位炭素上に主に存在する(不対電子密度は 0.5 を超える)ため、熱力学的安定性の確保と大きな不対電子間相互作用の確保が両立できるからである。

(2) 弱い電子対の共役に特徴づけられる分子構造と電子構造の解明：得られたマルチラジカル体の分子構造は、X線構造解析により決定する。さらに、その X線散乱情報を基に高精度の電子密度解析を行い、共役の有無を確かめる。また、マルチラジカル体の電子構造は、電子吸収分光、電子スピン共鳴分光、サイクリックボルタンメトリーなどの各種物性測定手法を組み合わせで明らかにする。実験で得られた結果の理論的解釈については、研究分担者(中野)の助力を得て行う。具体的には、多参照摂動法やスピンフリップ時間依存密度汎関数法などの高度な技術と経験を必要とする高精度量子化学計算法を用いて、基底状態や励起状態に関する物理量を算出し、様々な現象の理解に役立てる。

(3) 弱い電子対の共役に起因する特徴的な物性・機能性の探索：通常の共役との違いを判断する指標として、芳香族性や反芳香族性に注目する。これらは環状共役系における電子の非局在性や波動関数の位相に関係する性質であるため、違いが明確になりやすい。また、弱い電子対に由来する開殻性についても注目する。弱い電子対は比較的低エネルギーで対開裂すると予想されることから、ラジカル的な性質が顕在化しやすいと予想される。一方、柔らかい電子系によく見られる二光子吸収やシングレットフィッシュンなどの特殊な性質も明らかにする。これらは、超微細ナノ造形や高効率太陽電池の開発においてコア技術として注目されている物理現象である。また、熱、光、圧力、溶媒極性、磁場などの外部刺激にどの程度柔軟に応答するかどうかを調べる。以上のように、弱い電子対の共役に特徴的な現象を、多角的に捉える。

#### 4. 研究成果

##### (1) 環状マルチフルオレニルラジカル種の合成

市販化合物から3段階で1,8-ジブロモ-3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレンへと導いた。その後、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を用いてカップリングさせ、大環状のフルオレン化合物を得た。カラムクロマトグラフィーを用いて、三量体～八量体の環状化合物を分離精製した。これらの化合物のうち、三量体、四量体、六量体の構造を単結晶X線構造解析により決定した(図1)。得られた三種の環状化合物をBuLiによりマルチアニオン種へと誘導し、その後2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone(DDQ)を用いてアニオン種を電子酸化し、マルチラジカル種の発生を試みた。

電子酸化を行ったところ、四量体はフルオレン環同士が分子内で単結合を形成した高ひずみキラル化合物を与えることが分かった(図2)。また、単結合体をDDQで脱水素したところ、単結合が二重結合に変化した高ひずみキラル化合物を与えることも分かった(図2)。これらの化合物は全て単結晶X線構造解析により構造を決定した。また、これらの化合物の発光特性を調べたところ、環状フルオレン体は内部量子収率100%の紫外発光体として振る舞うことが分かった。その一方で、剛直な構造を有する単結合体は全く発光がみられなかった。

六量体アニオン種の電子酸化では、分子内で二つの単結合が形成された二種類の高ひずみ化合物が得られた。しかし、メビウス共役のトポロジーを有する三つの単結合が形成された化合物は、全く得られなかった。

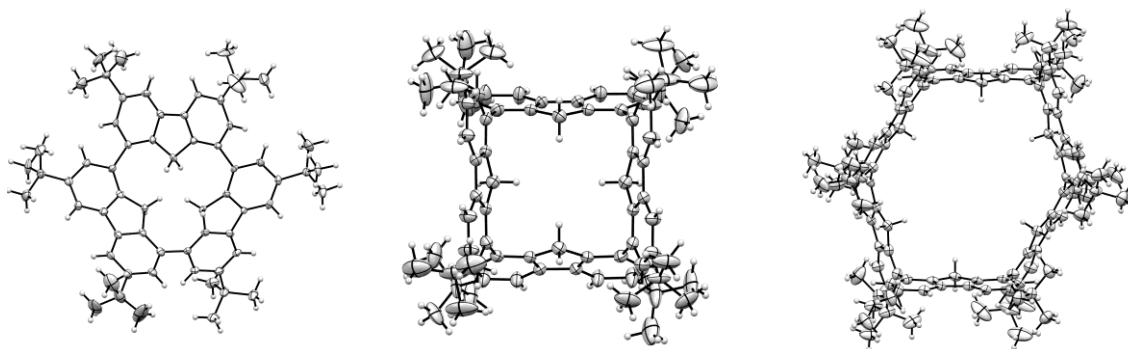


図1. フルオレン環状三量体、四量体、六量体のX線結晶構造

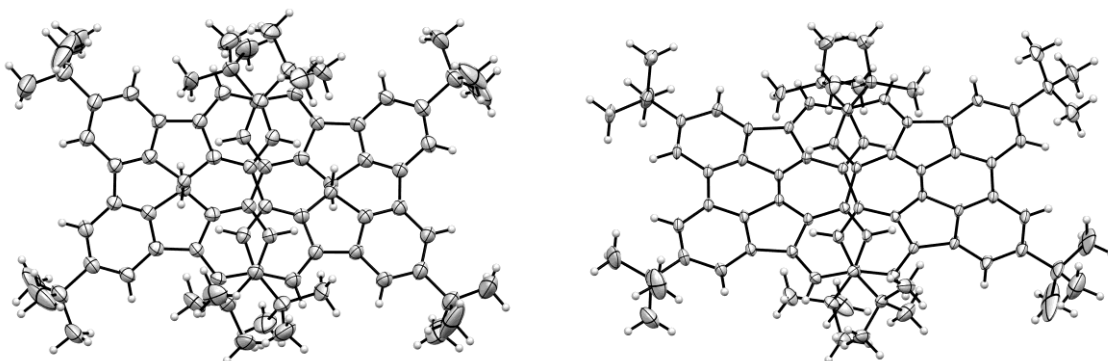


図2. フルオレン環状四量体から誘導される高ひずみ化合物のX線結晶構造

##### (2) マルチジアザフルオレニルラジカル種の合成

フルオレニルラジカルよりも大気安定性が高いと予想されるジアザフルオレニルラジカルが複数個分子内に導入された化合物の合成にも挑んだ。市販化合物から6段階でジアザフルオレニルラジカル2枚体、3枚体の前駆体の合成に成功した。前駆体に強塩基を作用させマルチアニオン種を発生させたのちに、電子酸化によってマルチラジカル種の発生を試みたが、同定には至らなかった。

##### (3) 環状マルチフェナレニルラジカル種の合成

2年目より取り組んでいるフェナレニルラジカル環状六量体については、市販化合物から7段階でラジカル前駆体の合成に成功した。脱気封管中でヘキサラジカルの発生を試みたところ濃緑色の固体が得られ、ESR測定の結果マルチラジカル種であることを突き止めた。現在単結晶化を試みているところである。

一方、ジブロモフェナレンを金基板上に蒸着させ熱処理を行ったところ、多量体反応が進行し、環状五量体、環状六量体、環状七量体が生成していることをSTM測定から明らかにした。現在、AFM・STM/STS測定を行い、環状多量体がどのような電子状態、スピン状態にあるかを明らかにしているところである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Aibara Seito, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 144
2. 論文標題 Synthesis of -Extended Thiele 's and Chichibabin 's Hydrocarbons and Effect of the - Congestion on Conformations and Electronic States	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7479 ~ 7488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c02318	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 Nishiuchi Tomohiko, Aibara Seito, Yamakado Takuya, Kimura Ryo, Saito Shohei, Sato Hiroyasu, Kubo Takashi	4. 巻 28
2. 論文標題 Sterically Frustrated Aromatic Enes with Various Colors Originating from Multiple Folded and Twisted Conformations in Crystal Polymorphs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202200286	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 Hirao Yasukazu, Hamamoto Yosuke, Kubo Takashi	4. 巻 17
2. 論文標題 Tunable Solid State Thermochromism: Alkyl Chain Length Dependent Conformational Isomerization of Bianthrones	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200121	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 Hirao Yasukazu, Inobe Honami, Hosoi Katsuma, Kubo Takashi	4. 巻 126
2. 論文標題 Synergistic Enhancement of Hydrogen-Bonding and Charge-Transfer Interactions in a Crystal of an Anthranol-Acridine Dyad Comprised of a Hydrogen-Bonded Chain Aggregate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10940 ~ 10946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03584	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 Nishiuchi Tomohiko、Takeuchi Shino、Makihara Yuta、Kimura Ryo、Saito Shohei、Sato Hiroyasu、Kubo Takashi	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Intermolecular Interactions in the Solid States of $\pi$ -Congested X-Shaped 1,2,4,5-Tetra(9-anthryl)benzenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1591 ~ 1599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220257	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 Nishiuchi Tomohiko、Ishii Daisuke、Aibara Seito、Sato Hiroyasu、Kubo Takashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis, properties and chemical modification of a persistent triisopropylsilylethynyl substituted tri(9-anthryl)methyl radical	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3306 ~ 3309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00548D	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 Nishiuchi Tomohiko、Makihara Yuta、Kishi Ryohei、Sato Hiroyasu、Kubo Takashi	4. 巻 36
2. 論文標題 Stacked antiaromaticity in the $\pi$ -congested space between the aromatic rings in the anthracene dimer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e4451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/poc.4451	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 Kubo Takashi	4. 巻 95
2. 論文標題 Closed-shell and open-shell dual nature of singlet diradical compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 363 ~ 375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2023-0114	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 Kodama Takuya, Hirao Yasukazu, Kubo Takashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Synthesis and Properties of a Through-Space Interacting Diradicaloid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Precision Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/prechem.3c00024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hirao Yasukazu, Daifuku Yoko, Ihara Keiji, Kubo Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Spin-Spin Interactions in One Dimensional Assemblies of a Cumulene Based Singlet Biradical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 21319 ~ 21326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105740	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 Kubo Takashi, Suga Yuki, Hashizume Daisuke, Suzuki Hiroki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Kishi Ryohei, Nakano Masayoshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Long Carbon-Carbon Bonding beyond 2 in Tris(9-fluorenylidene)methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14360 ~ 14366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c07431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kubo Takashi	4. 巻 94
2. 論文標題 Syntheses and Properties of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2235 ~ 2244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kodama Takuya, Aoba Mitsuya, Hirao Yasukazu, Rivero Samara Medina, Casado Juan, Kubo Takashi	4. 巻 61
2. 論文標題 Molecular and Spin Structures of a Through Space Conjugated Triradical System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202200688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202200688	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 該当する

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Recent studies on -expanded trinaphtho[3.3.3]propellane
3. 学会等名 Beilsten Organic Chemistry Symposium 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Recent studies on -expanded trinaphtho[3.3.3]propellane
3. 学会等名 Solvation Chemistry and Reactive Molecules (755. WE-Heraeus-Seminar) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Nature of electron-electron coupling in carbon-carbon contacts beyond 2
3. 学会等名 10th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Long carbon-carbon bonding beyond 2 in tris(9-fuorenylidene)methane
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 結合と非結合の狭間に備わる特異な性質の解明
3. 学会等名 第33回 万有福岡シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Sigmarene: Duality of Reactivity Characterized by Closed-Shell and Open-Shell Electronic Structure
3. 学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 1D-Chain of Organic Radicals and Biradicals with Close - -Contact
3. 学会等名 UHMob International Conference; Organic Semiconductors: From Principles to Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 新分子創造で探る電子対の新しい姿
3. 学会等名 第34回 万有札幌シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 開殻性有機分子が示す結晶状態での特異な挙動
3. 学会等名 第30回 有機結晶シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 フェナレニルラジカルの高密度共役化
3. 学会等名 第11回化学フェスタ (2021年度) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 高密度共役を生み出す物質の開発
3. 学会等名 第14回 物性科学領域横断研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 結合と非結合の狭間で：一重項ピラジカル種に関する最近の研究
3. 学会等名 2021年度有機合成化学北陸セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi KUBO
2. 発表標題 Duality of Reactivity Characterized by Closed-Shell and Open-Shell Electronic Structure
3. 学会等名 PACIFICHEM2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/">http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/</a>
--

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
研究分担者	中野 雅由  (Nakano Masayoshi)  (80252568)	大阪大学・基礎工学研究科・教授    (14401)	削除：2021年11月30日

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
---------	---------