

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750040

研究課題名（和文） 弱い π 結合を有する新しい開殻 π 電子系の創出と機能開発研究課題名（英文） Creation and Function of Novel Open-Shell π -Conjugated Systems with a Weak π -Bond

研究代表者

清水 章弘 (SHIMIZU AKIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30584263

研究成果の概要（和文）：

一重項ビラジカル性に起因する新奇な物性の発現を目的として、 20π 電子系の炭化水素であるインデノ[2,1-*b*]フルオレンの研究を行い、インデノ[2,1-*b*]フルオレン誘導体が中程度の一重項ビラジカル性を有することを理論的および実験的に明らかにした。また、インデノ[2,1-*b*]フルオレンは π 電子が 20 個と比較的小さい共役しかないにもかかわらず、吸収端が 2000 nm に達することを明らかにした。この知見は低エネルギーの光を吸収する小さな分子の有用な設計指針になると期待される。

研究成果の概要（英文）：

An indeno[2,1-*b*]fluorene derivative, a 20π electron hydrocarbon, was synthesized to clarify novel properties associated with singlet diradical characters. The moderate amplitude diradical character of the indeno[2,1-*b*]fluorene derivative was theoretically and experimentally proved. The indeno[2,1-*b*]fluorene derivative exhibits an extremely low-energy light absorption band whose absorption end extends to 2000 nm despite its small conjugation space consisting of only 20π electrons. The present knowledge is useful for the design of new classes of materials based on small molecules with low-energy light absorption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード： π 共役系ラジカル・一重項ビラジカル・キノジメタン・インデノフルオレン・近赤外吸収

1. 研究開始当初の背景

申請者らが研究してきた一重項ビラジカルの電子構造は、水素分子の σ 結合またはエチレンの π 結合が中間的に解離した状態に相当し、“弱い共有結合”を有するという特徴がある。申請者はフェナレニル環を二つ有する炭素 π 共役分子の一重項ビラジカル性の

研究を行い、閉殻の共鳴構造が書ける炭素 π 共役分子が、開殻のビラジカル構造の寄与も有するという非常に特異な電子構造であることを実験的、理論的に解明してきた。また、電気伝導性、電界効果トランジスタ特性、二光子吸収特性など、弱い π 結合に起因する特異な物性を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

これまでの一重項ビラジカルの研究は、比較的大きな π 共役化合物を用いて行われてきたが、本研究では可能な限り小さな骨格の π 共役化合物の一重項ビラジカル性を明らかにすることで、一重項ビラジカルの研究をさらに発展させることを目的に研究を行った。具体的には、*m*-キノジメタン構造を有するインデノフルオレン誘導体の研究を行い、弱い π 結合に起因する新奇な電子構造の構築、物性の発現を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、インデノ[2,1-*b*]フルオレン(**1a**)の研究を行った (Figure 1)。最近、申請者らや他の研究者によって、インデノフルオレンの構造異性体 (**2-4**) が研究されており、興味深い物性が明らかにされている。**1a** は不安定性の大きな *m*-キノジメタン構造を有しており、**2-4** よりも大きな一重項ビラジカル性を有すると期待された。本研究では、安定性を向上させるためにメシチル基を導入した **1b** の合成と、各種測定による電子構造および物性の詳細な解明を目的に研究を行った。

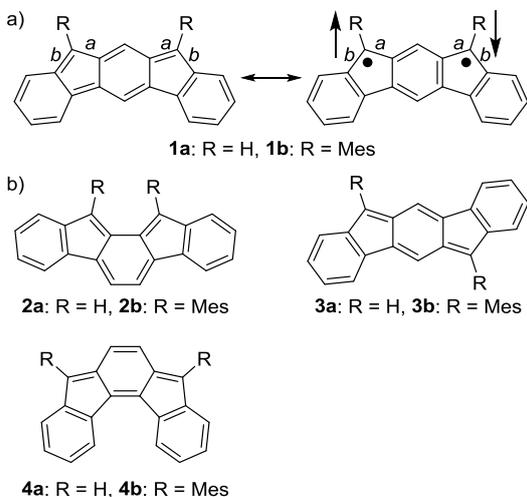


Figure 1. Structures of indenofluorenes **1-4**. a) Resonance structures of **1**. Mes = 2,4,6-trimethylphenyl. The arrows in the biradical structure represent antiparallel spins. b) Structures of **2-4**.

4. 研究成果

(1) 量子化学計算

量子化学計算の結果、**1a** のビラジカル性 ($y = 0.68$, Figure 1 の共鳴構造式でビラジカル構造の寄与が 68%) は **2a** ($y = 0.33$) よりも大きいと予想された。また、スピン密度分布

から、C10、C12 位のスピン密度が大きいと予想されたので、この位置にかさ高いメシチル基を導入して安定化を試みた (Figure 2)。

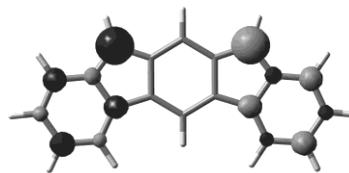
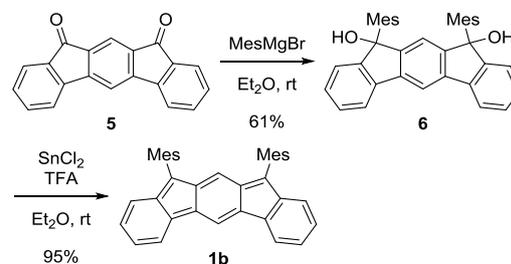


Figure 2. Spin density distribution of **1a** calculated at the UB3LYP/6-31G(d) level.

(2) 合成

化合物 **1b** の合成は、文献既知のジケトンへの臭化メシチルマグネシウムの付加と塩化スズを用いた脱水酸化で行った (Scheme 1)。**1b** は溶液中、酸素存在下では徐々に分解したが、不活性ガス雰囲気下では取り扱い可能であった。



Scheme 1. Synthesis of **1b**. Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, TFA = trifluoroacetic acid.

(3) X 線結晶構造解析

1b の結合 *a* (1.437 Å) と *b* (1.431 Å) の長さは、ベンゼンの C(sp²)-C(sp²) 結合 (1.39 Å) とフルオレンの C(sp²)-C(sp³) 結合 (1.468 Å) の間の長さであり、**1b** が中程度の一重項ビラジカル性を有していることが明らかになった (Figure 3)。

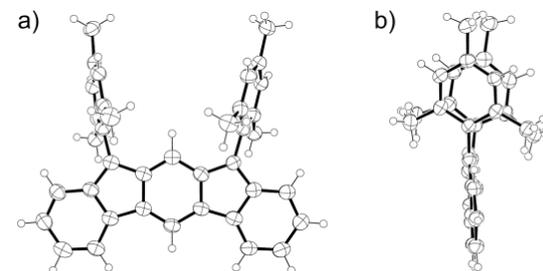


Figure 3. Crystal structure of **1b**. a) Top view and b) side view of the crystal structure of **1b** measured at 113 K. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

(4) 各種物性の評価

1b の ¹H NMR スペクトルを測定したと

ころ、+30 °C では熱励起三重項種により、シグナルが観測されなかったが、低温にするとブロードなシグナルが観測された (Figure 4)。シグナルが高磁場領域 (5.6–6.9 ppm) に観測されたのは **1b** の *s*-インダセン構造の反芳香族性によるものと考えられる。

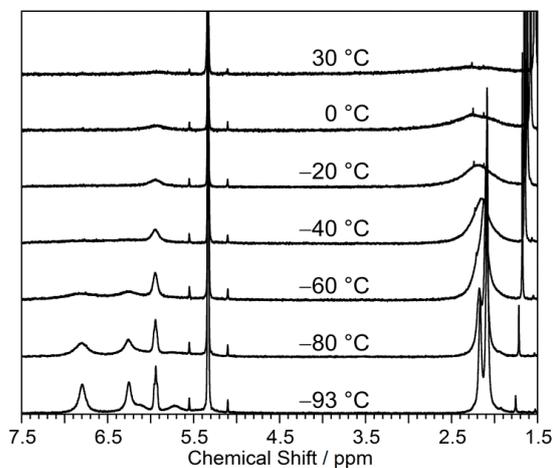


Figure 4. Temperature-dependent ^1H NMR spectra of **1b** in CD_2Cl_2 . Peaks at 5.3 ppm, and 5.55, 5.1 ppm are due to CDHCl_2 , and the sidebands of CDHCl_2 , respectively. Peaks at 1.55–1.75 ppm may be due to H_2O .

ESR スペクトルを測定したところ、熱励起三重項種のシグナルが観測された (Figure 5)。温度低下に伴い、シグナルの強度が減少したことから、**1b** は基底一重項であることが明らかになった。

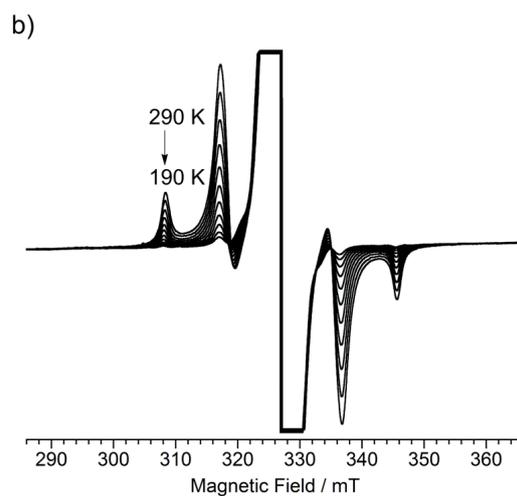
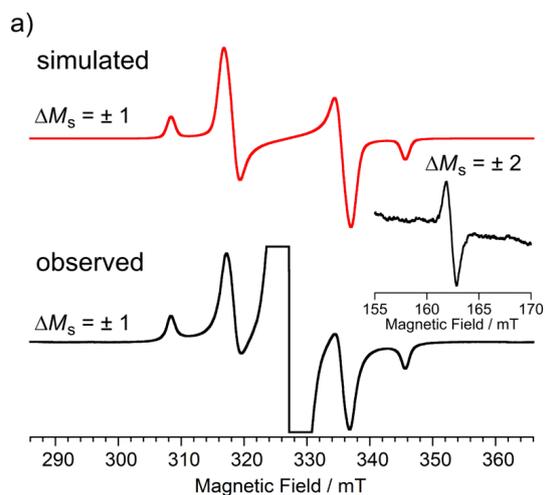


Figure 5. ESR spectra of **1b**. a) Simulated (red) and observed (black) spectra ($\Delta M_s = \pm 1$) at 290 K, where the baseline is not corrected. Inset: an observed spectrum ($\Delta M_s = \pm 2$) at 290 K, where the baseline is not corrected. b) Temperature-dependent ESR spectra. The central signal of the observed spectrum is due to the monoradical impurity. The microwave frequency used was 9.103 GHz. The experimentally determined zero-field splitting parameters are $|D| = 18.637$ mT and $|E| = 0.6$ mT ($g = 2.002$).

磁化率測定から、一重項種と三重項種のエネルギー差を見積もったところ、 -2120 K (-17.6 kJ mol $^{-1}$) と見積もられ、量子化学計算の結果 (-1240 K (-10.3 kJ mol $^{-1}$)) と良い一致を示した (Figure 6)。

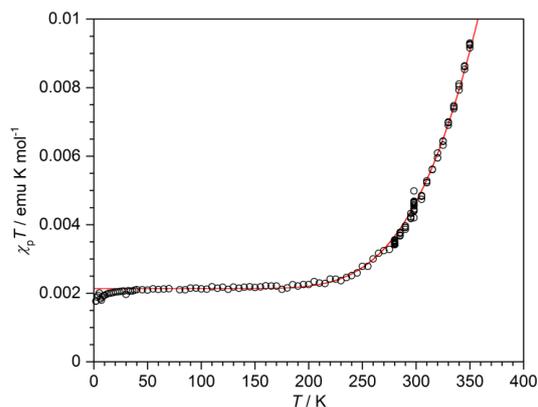


Figure 6. $\chi_p T$ - T plot of the solid **1b**. Open circles denote the experimental values. Theoretical curves are drawn using singlet-triplet model with the parameter of $g = 2.000$ (fixed), $2J/k_B = -2120$ K, impurity spin contamination = 0.57%, and diamagnetic susceptibility = $-261 \cdot 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$.

サイクリックボルタンメトリーで酸化還元特性を見積もったところ、2つの可逆な酸

化還元波と2つの非可逆な酸化還元波が観測された ($E_2^{\text{ox,pa}} = +0.90$, $E_1^{\text{ox}} = +0.13$, $E_1^{\text{red}} = -1.13$, and $E_2^{\text{red,pc}} = -2.03$ V vs. Fc/Fc⁺, Figure 7)。第一酸化電位と第一還元電位の差から、HOMO—LUMO エネルギー差が 1.26 eV と見積もられ、計算結果 (1.23 eV, HOMO: -4.37 eV, LUMO: -3.14 eV) と良い一致を示した。

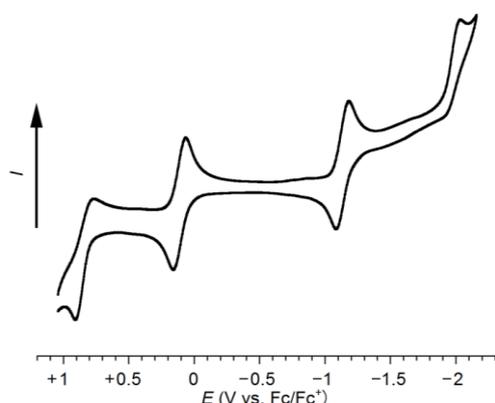


Figure 7. Cyclic voltammogram of **1b**. Conditions; in CH₂Cl₂ at rt, 0.1 M Bu₄NClO₄, working electrode: glassy carbon, counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgNO₃, scan rate = 0.1 V/s.

電子吸収スペクトルの測定を行ったところ、638 nm の吸収に加え、850–2000 nm に弱い吸収が観測された (Figure 8)。近赤外領域の吸収の原因として、S₀–S₁ 遷移以外に 1) 不純物由来の吸収、2) 分子間電荷移動吸収、3) 一重項–三重項の吸収、4) 熱励起三重項種の吸収が考えられる。しかし、1) 経時変化で 1700 nm の吸収が 638 nm と同じ割合で減少したこと、2) 近赤外領域の吸収は振動構造が見られ、濃度や溶媒の極性によって吸光度が変化しないこと、3) 外部重原子効果が観測されないこと、4) 温度依存性を示さないことから、**1b** の S₀–S₁ 遷移の吸収と帰属した。量子化学計算では、1232 nm に弱い吸収 (振動子強度 $f = 0.018$) が予測され、実験結果と一致している。

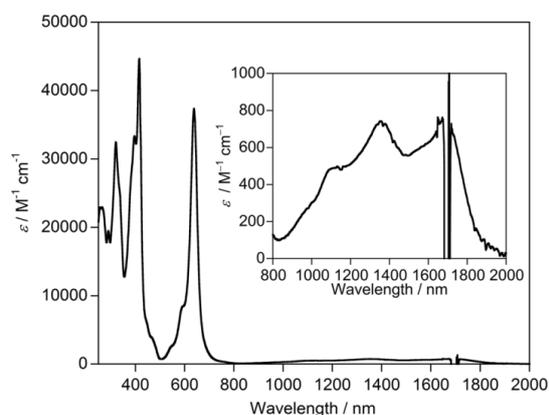


Figure 8. Ultraviolet-visible-near infrared absorption spectrum of hydrocarbon **1b**. The spectrum was recorded in CH₂Cl₂ at room temperature. Inset: a magnified view. The background absorbance at ~1700 nm may arise from the overtone of C–H vibration of the solvent.

1b の π 電子数はわずか 20 個しかないにも関わらず、吸収波長は約 1700 nm であり、同程度の π 電子数の炭化水素であるペンタセン (22π, 578 nm)、ペリレン (20π, 439 nm)、ビアズレン (20π, 633 nm)、インデノフルオレンの構造異性体 **2b** (730 nm)、**3b** (516 nm)、**4b** (603 nm) と比較しても、その特異性は際立っている (Figure 9)。

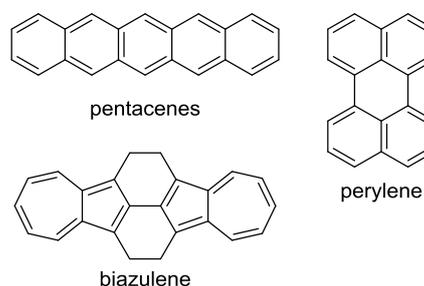


Figure 9. Representative hydrocarbons which exhibit low-energy light absorptions which decrease with increasing π-conjugation space.

長波長領域の吸収の原因を、中程度の一重項ビラジカル性のためと考え、**1b** よりも一重項ビラジカル性が大きく、HOMO–LUMO エネルギー差が小さく、π 共役が大きいビフェナレン (**7a**, $y = 0.85$) および **1a** の拡張体 (**8**, $y = 0.79$) と吸収波長を比較した (Figure 10)。吸収波長の実測値を比較すると、**1b** が 1700 nm であるのに対し、**7b** は 865 nm である。また、計算値を比較すると、**1b** が 1232 nm であるのに対し、**7a** は 846 nm、**8** は 985 nm であった。従来の分子設計では、長波長領域の吸収を実現するためには、大きな一重項ビラジカル性、小さな HOMO–LUMO エネルギー差、大きな π 共役が必要とされてきた。しかし、今回得られた結果は、従来の分子設計とは正反対であり、低エネルギーの光を吸収する小さな分子を設計する際の有用な指針になると期待される。長波長領域に吸収を与えることの詳細な議論は、今後、量子化学計算を用いて行う予定である。

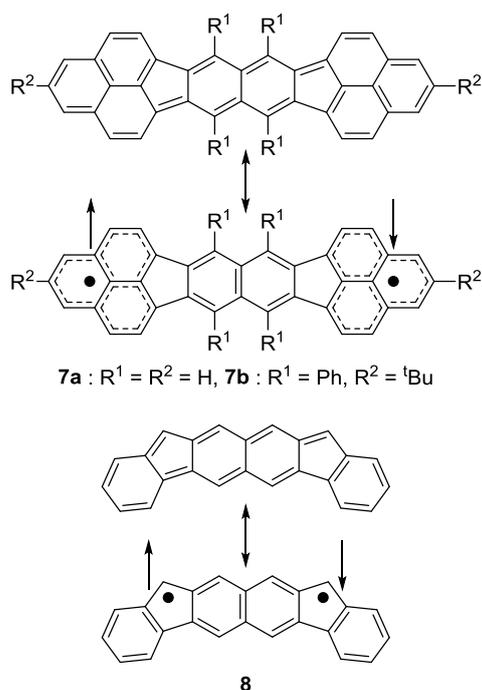


Figure 10. Structures of biradicaloid compounds **7** and **8**. The arrows in the biradical structure represent antiparallel spins.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

(1) Oxidative Cyclodimerization After Tandem Cyclization of Dehydrobenzo[14]annulenes Induced by Alkylolithium.

Nobusue, S.; Shimizu, A.; Hori, K.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y.

Angew. Chem. Int. Ed.

査読有 2013, 52 巻 4184–4188.

DOI: 10.1002/anie.201210233

(2) Electrochemical C–H Amination: Synthesis of Aromatic Primary Amines via *N*-Arylpyridinium Ions.

Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 2013, 135 巻 5000–5003.

DOI: 10.1002/10.1021/ja402083e

(3) Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20 π Electron Hydrocarbon with Very Low Energy Light Absorption.

Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y.

Angew. Chem. Int. Ed. 査読有 2013, 52 巻 6076–6079.

DOI: 10.1002/anie.201302091

(4) Theoretical Consideration of Singlet Open-Shell Character of Polyperiacenes Using Clar's Aromatic Sextet Valence Bond Model and Quantum Chemical Calculations.

Shimizu, A.; Hirao, Y.; Kubo, T.; Nakano, M.; Botek, E.; Champagne, B.

AIP Conf. Proc.

査読有 2012, 1504 巻 399–405.

DOI: 10.1063/1.4771733

(5) Theoretical Aspects on the Evaluation and Interpretation of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Diradical Compounds.

Champagne, B.; Botek, E.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kishi, R.; Fukui, H.; Takahashi, H.; Nakano, M.

AIP Conf. Proc. 査読有 2012, 1504 巻 844–847.

DOI: 10.1063/1.4771826

(6) Singlet Open-Shell Character of Conjugated Kekule Molecules.

Kubo, T.; Aoba, M.; Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Nakano, M.

AIP Conf. Proc. 査読有 2012, 1504 巻 883–886.

DOI: 10.1063/1.4771836

(7) Aromaticity and π -Bond Covalency: Prominent Intermolecular Covalent Bonding Interaction of a Kekule Hydrocarbon with Very Significant Singlet Biradical Character.

Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.

Chem. Commun. 査読有 2012, 48 巻 5629–5631

DOI: 10.1039/C2CC31955A

(8) Metal- and Chemical-Oxidant-Free C–H/C–H Cross-Coupling of Aromatic Compounds: The Use of Radical-Cation Pools.

Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有 2012, 51 巻 7259–7262.

DOI: 10.1002/anie.201202788

(9) Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,

10-tetraone for Fast-Charge and-Discharge Lithium-Ion Batteries with High Capacity. Nokami, T.; Matsuo, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Tsukagoshi, T.; Yoshizawa, H.; Shimizu, A.; Kuramoto, H.; Komae, K.; Tsuyama, H.; Yoshida, J.

J. Am. Chem. Soc. 査読有 2012, 134 巻 19694-19700.

DOI: 10.1021/ja306663g

(10) Experimental consideration of covalent bonding interactions in stacks of singlet biradicals.

Shimizu, A.; Nakano, M.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Phys. Org. Chem.* 査読有 24 巻 2011, 876-882.

DOI:10.1002/poc.1873

(11) Indeno[2,1-*a*]fluorene: An Air-Stable ortho-Quinodimethane

Shimizu, A.; Tobe, Y.

Angew. Chem. Int. Ed. 査読有 50 巻 2011 6906-6910.

DOI: 10.1002/anie.201101950

(12) Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties

of Sterically Unprotected Hydrocarbon Radicals

Kubo, T.; Katada, Y.; Shimizu, A.; Hirao, Y.; Sato, K.; Takui, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Haddon, R. C.

J. Am. Chem. Soc. 査読有 2011, 133 巻 14240-14243.

DOI: 10.1021/ja2065768

[学会発表] (計 2 件)

(研究代表者本人が発表したもの)

(1) C-H/C-H Cross-Coupling of Aromatic Compounds Using Electrochemically Generated "Radical Cation Pools"

Shimizu, A.

The First Bristol-Kyoto Symposium,

2013 年 1 月 10 日~2013 年 1 月 11 日、

ブリストル大学 イギリス

(2) インデノフルオレンの特徴的な電子構造の解明

清水章弘, 岸亮平, 中野雅由, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 戸部義人

日本化学会第 92 春季年会、2011 年 3 月 28 日、神奈川

[図書] (計 1 件)

(1) Singlet Open-Shell Character of polyperiacenes.

Shimizu, A.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Kubo, T. In GRAPHENE AND ITS FASCINATING ATTRIBUTES, Swapan, P.; Enoki, T.; Rao, C. N. R. Eds.; *World Scientific*, Chapter 3, 2011.270 (45-57)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/yoshida-lab/index>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 章弘 (SHIMIZU AKIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30584263

Space Integration of Reactions: An Approach to Increase Capability of Organic Synthesis

Yoshida, J.; Saito, K.; Nokami, T.; Nagaki, A.

Synlett, 2011, 査読有9, 1189-1194.

DOI: 10.1055/s-0030-1259946