

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01965

研究課題名(和文) 一重項ビラジカル種の励起状態の電子構造解明と機能性の開拓

研究課題名(英文) Elucidation of electronic properties of singlet biradicals in the excited state

研究代表者

久保 孝史 (Kubo, Takashi)

大阪大学・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) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、一重項ビラジカル種という分子内に不対電子を二つ有する化合物の励起状態の性質を解明することである。特に、SFとBaird芳香族性の二点に注目し、その発現機構の実験的・理論的解明、実験的検証に適した化合物の分子設計と実際の合成、さらに合成した化合物の物性評価を通じた新しい現象の探索を目指した。実際に、オルトキノジメタン構造を有する一重項ビラジカル化合物の合成、ラジカル積層体の合成、ならびにアントラセンクラスター分子の合成に成功し、その電子構造を分光学的手法ならびに量子化学計算を用いて詳細に明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一重項ビラジカルは、閉殻電子構造と開殻電子構造の重ね合わせで表現される、特殊な電子状態を有している。近年の様々な研究から、一重項ビラジカルの基底状態の性質がかなり明らかにされてきた。その一方で、励起状態に関する知見はほとんど明らかにされておらず、実験的検証が切望されていた。本研究では、一重項ビラジカルの励起状態を調べるのにふさわしい三種類の化合物を実際に合成し、その性質を実験的に明らかにすることをを行った。本研究で得られた成果は、SFやBaird芳香族性を理解するうえで重要な知見となるものであり、将来的にその特殊な電子状態が優れた光学特性へとつながる可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to elucidate the nature of the excited states of singlet biradical species, which are compounds with two unpaired electrons in the molecule. In particular, we focused on the two points of SF and Baird aromaticity, and aimed to explore new phenomena through experimental and theoretical elucidation of the mechanism, molecular design and actual synthesis of compounds suitable for experimental verification, and evaluation of the properties of the synthesized compounds. In fact, we succeeded in synthesizing singlet biradical compounds with ortho-quinodimethane structure, stacked radical compounds, and anthracene-cluster molecules, and clarified their electronic structures in detail using spectroscopic methods and quantum chemical calculations.

研究分野：構造有機化学

キーワード：一重項ビラジカル シングレットフィッシュン Baird芳香族性 三重項状態 オルトキノジメタン
フェナレニル アントラセン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

優れた機能を発揮する電子化合物の多くは、すべての電子が対を形成している閉殻化合物である。一方で、不対電子を有する化合物である開殻化合物、すなわちラジカル種もまた、不対電子が持つスピンという閉殻化合物には無い特徴を活かした機能が期待されている。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への応用が検討されている。電子スピンの特徴を活かした新機能が期待されているラジカル種であるが、不対電子が本質的に持つ高い反応性のためその取り扱いが難しく、測定により引き出せる物性が限定的であるため電子構造の理解が遅れている。そのため、機能性材料として実用化されているものが極めて少ないという問題を抱えている。

申請者は、これまでに一重項ビラジカル種という分子内に不対電子を二つ有する化合物の電子構造解明と新機能の探索を行ってきた。具体的には、ビラジカル性の指標の定義や実験的評価方法の確立、ビラジカル状態に特有の現象の解明を行ってきた。換言すると、一重項ビラジカルという観点から、ラジカル種の基底状態における電子構造の理解を深めることに努めてきた。

基底状態が特異な電子状態にある一重項ビラジカル種であるが、最近、その励起状態にも大きな関心が集まっている。注目を集めている研究の一つにシングレットフィッション(SF)がある。SFとは1光子で二つの三重項励起子を生み出す光物理現象であり、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させる新しい技術として注目されている。さらに、ここ数年で急速に研究が活発になっているのが Baird 芳香族性である。これは一重項ビラジカル状態にある反芳香族分子が、励起三重項状態で芳香族性に変化するという1972年に Baird によって提唱された概念であるが、芳香族性に新たな定義を与える可能性があることから、実験的検証が切望されていた。

2. 研究の目的

本研究では、一重項ビラジカル種の励起状態の性質を解明するため、SFと Baird 芳香族性の二点に注目し、その発現機構の実験的・理論的解明、実験的検証に適した化合物の分子設計と実際の合成、さらに合成した化合物の物性評価を通じた新しい現象の探索を行うこととした。

(1) SFの発現機構解明と優れたSF化合物の創出、有機薄膜太陽電池への応用

研究テーマ1では、SFという励起子分裂現象を用いて有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させることを最終目標とし、そのためにSFの機構解明の解明と高効率でSFを引き起こす物質の開発を行うことを目的とした。

(2) Baird 芳香族性の実験的検証、二光子吸収材料への応用

研究テーマ2では、理論的には存在すると言われている Baird 芳香族性を、適切なモデル化合物を用いて実験的に検証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) SFの発現機構解明と優れたSF化合物の創出、有機薄膜太陽電池への応用

これまでに提案された効率よくSFを起こす化合物の多くは、テトラセンやペンタセンを含んだ分子骨格をしている。しかし、光安定性や合成容易性の観点から新しい主骨格の創出が望まれている。これまでの研究で僅かにビラジカル性を持つものがSFに適していると予想されていることから、図1のようなモデル分子(その誘導体を含む)を合成目標とした。

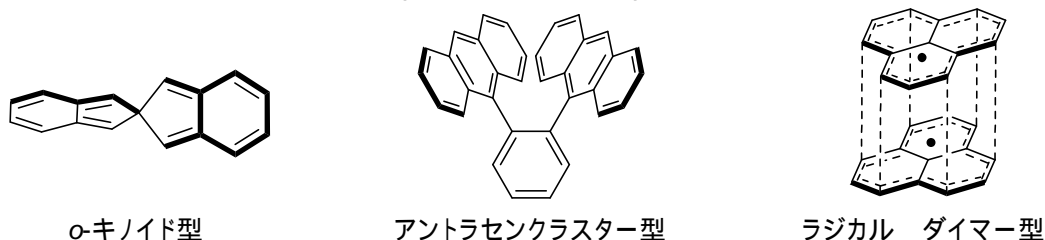


図1. 高効率でSFを起こすと期待されるモデル分子。

合成した化合物については、一光子吸収測定と二光子吸収測定を組み合わせることによってSFに適した励起状態であることを確認し、さらには過渡吸収スペクトル測定により励起子分裂のダイナミクスを明らかにする。一方、実験で得られた結果の理論的解釈については、研究分担者の助力を得て行う。最後に、絞り込みを行った一重項ビラジカル種に対して、有機薄膜太陽電池の評価も実施する。p型半導体として一重項ビラジカル種を、n型半導体としてC60誘導体を用いた薄膜太陽電池を作成し、変換効率に対するSFの効果を明らかにする。

(2) Baird 芳香族性の実験的検証、二光子吸収材料への応用

Baird 芳香族性は、一重項ビラジカル種の電子構造を持っている反芳香族化合物の励起三重項状態に発現すると言われている。励起種であるために寿命が短いことから、その電子状態を実験的に検証するのが難しい。さまざまな角度から実験的検証を行うためには、励起三重項状態を安定化させ、その寿命を長くする必要があるので反芳香族分子を 拡張させた分子をモデル化合

物として合成する。合成した化合物については、過渡吸収測定や時間分解 ESR 測定により、励起三重項状態の電子構造と寿命を明らかにする。寿命から Baird 芳香族性によるエネルギー安定化の程度を推測する。また、Baird 芳香族性による反磁性環電流の効果は、研究分担者の助力を得て、環電流の空間分布を GIMIC 計算により精密に明らかにし、芳香族性の程度を推測する。さらに、ピラジカル性を帯びた化合物に特有の大きな二光子吸収特性を明らかにし、Baird 芳香族化合物の非線形光学材料への応用の可能性を探る。

4. 研究成果

SF や Baird 芳香族性の検証をめざした新規一重項ピラジカル種の合成について、かなりの進展が見られた。まず、オルトキノジメタン型の新規一重項ピラジカル種の合成・単離については、オルトキノジメタンをスピロ共役させた分子の合成を試みた。目的化合物前駆体のテトラプロモ体を亜鉛還元し、目的化合物の発生を試みた。その結果、一重項ピラジカル性に起因する反応性を、分光学的測定および高精度の量子化学計算を用いて明らかにすることができた。この知見は、SF に適する分子を設計するうえで重要な指針を与えるものとなる。また、オルトキノジメタンを 拡張させた分子「シグマレン」の合成・単離に成功し、その反応性、電子物性、電子構造の解明を行った。その結果、シグマレンは閉殻と開殻の重ね合わせで理解することが最も適切な挙動を示すことが明らかとなり、一重項ピラジカルの特徴を捉えることができた。

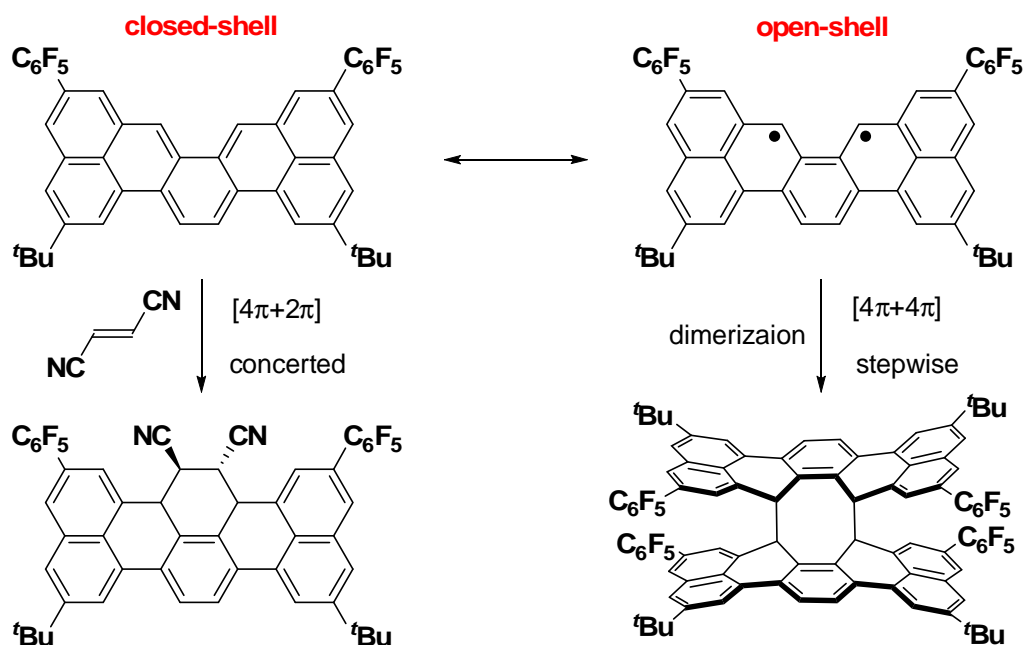


図 2. SF 候補分子であるシグマレンの反応性。閉殻と開殻の重ね合わせという一重項ピラジカルの特徴が如実に表れている結果。

もう一つの特筆すべき結果は、安定なラジカル π ダイマーを志向した新規フェナレニルラジカルの合成・単離である。この分子については、 π ダイマーを想定して合成を行ったが、等間隔に並ぶ一次元鎖という予想を超える集合体を与えることを見出した。また、空気中でも長時間分解がみられず、非常に安定であることも分かった。この一次元鎖は 800 nm 付近に強い吸収を示し、しかも ESR 測定では motional narrowing が原因とみられる線幅の狭いシグナルが観測された。一次元鎖内で電子が移動しやすい環境が整っていると予想され、励起子の挙動に興味を持たれる。ラジカル一次元鎖が SF にどのような効果を与えるのか不明なところが多い。今後は、理論計算も含めて、一次元鎖中での三重項励起子の挙動を明らかにしていく。また、ラジカル一次元鎖は二光子吸収特性に優れると理論的に予想されていることから、その測定も行う。

ほかにも、アントラセンクラスター分子の単離に成功し、光励起子が分子全体ではなく、一部のアントラセンに局在化することも見出した。この結果も、SF や Baird 芳香族性の解釈をするにあたって、重要な知見を与えるものとなる。

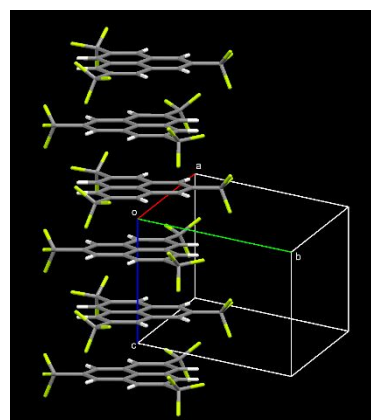


図 3. ラジカル的一次元鎖

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Ito Ryuoh, Stratmann Erik, Kubo Takashi	4. 巻 85
2. 論文標題 Switchable Conformational Isomerization of an Overcrowded Tris-tricyclic Aromatic Ene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 179 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02432	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 Sahara Keisuke, Abe Manabu, Zipse Hendrik, Kubo Takashi	4. 巻 142
2. 論文標題 Duality of Reactivity of a Biradicaloid Compound with an o-Quinodimethane Scaffold	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5408 ~ 5418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01003	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
1. 著者名 Kubo Takashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis, Physical Properties, and Reactivity of Stable, π -Conjugated, Carbon-Centered Radicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 665 ~ 665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules24040665	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 Nishiuchi Tomohiko, Aibara Seito, Kubo Takashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Synthesis and Properties of a Highly Congested Tri(9-anthryl)methyl Radical	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16516 ~ 16519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201811314	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20件(うち招待講演 4件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Various Association Modes of Phenalenyl Radicals
3. 学会等名 the 1st Clar-Mullen Carbon Symposium (CMC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Trimethylenemethane -Extended with Fluorenyl
3. 学会等名 The 8th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Various Association Modes of Phenalenyl Radicals
3. 学会等名 ICMAT 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Kubo
2. 発表標題 Various Association Modes of Phenalenyl Radicals
3. 学会等名 the 13th Japanese-Russian workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須賀勇貴、平尾泰一、西内智彦、久保孝史
2. 発表標題 約 2 の炭素 炭素原子間距離をもつ化合物の電子状態に関する研究
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐原慶亮、安倍学、Hendrik Zipse、久保孝史
2. 発表標題 一重項ピラジカル種「シグマレン」の二量化学動
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤龍王、平尾泰一、西内智彦、久保孝史
2. 発表標題 繰り返し生成できる光誘起ピラジカルの合成および閉殻構造との熱平衡に関する研究
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山野真司・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 ビフェニル架橋型アントラセンの軸回転挙動の置換基効果について
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 KAKU, Kishin; NISHIUCHI, Tomohiko; HIRAO, Yasukazu; KUBO, Takashi
2. 発表標題 Synthesis of a new spiro singlet tetradical and evaluate its characteristics
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水和人・西内智彦・平尾泰一・久保孝史
2. 発表標題 新奇アントラセン密集型分子、放射状 クラスター分子：酸化種の電子状態の考察
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺田一輝・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 トリフルオロメチル基を有するフェナレニルラジカル誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野雅由・岡田健治・當波孝凱・永海貴識・久保孝史
2. 発表標題 分子集合系のシングレットフィッシュンダイナミクスの理論研究：幾何構造依存性とエキシトンカップリング効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西内智彦・赤澤勇樹・木坂和貴・清水和人・平尾泰一・久保孝史
2. 発表標題 アントラセン骨格を基盤とした クラスター分子の配列様式の違いによる物性の評価
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山野真司・西内智彦・平尾泰一・久保孝史
2. 発表標題 ビフェニル架橋型アントラセン二量体における炭素-炭素結合の軸回転制御に向けて
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水和人・西内智彦・平尾泰一・久保孝史
2. 発表標題 新奇アントラセン密集型分子、放射状 クラスター分子の合成と酸化種の電子状態
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐原慶亮・西内智彦・平尾泰一・久保孝史
2. 発表標題 o-キノジメタン骨格を有する新規ビスフェナレニル化合物の合成と反応性に関する研究
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤龍王・平尾泰一・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアントラセン骨格をベースとした新規安定ラジカル
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤澤勇樹・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 アントラセン骨格を基盤としたラダー状 クラスター分子の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮川奈那子・久保孝史
2. 発表標題 トリ-tert-ブチルトリインデニルの合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野佳子・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 フルオレニルを基盤とする環状四量体化合物の合成およびそのアニオン化に関する研究
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
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
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/>

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)	

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		
ドイツ	Ludwig-Maximilians-University Munich		