

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23629

研究課題名(和文) スピンプラストラレーションによる[4n] 共役系のスピン状態制御

研究課題名(英文) Spin-state control of 4n[pi]-systems by introducing spin perturbation

研究代表者

清水 大貴 (Shimizu, Daiki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：10845019

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では芳香族性・反芳香族性と電子スピンとの関係に着目し、反芳香族-ラジカルハイブリッド化合物の合成・物性解明を目的に研究を行ってきた。本研究を通じて、分子内に芳香族性・反芳香族の複数の共役サーキットを有する新しい安定ラジカルであるcyclohepta[3,2,1-jk:4,5,6-j'k']difluoren-7-yl誘導体を発見した。この化合物は非交互炭化水素であるシクロペンタジエニル、トロポン、アズレンといった部分構造からなり、5,6,7員環が高度に縮環した興味深い構造を有しており、複数の安定な酸化還元状態を取ることから、誘導化やさらなる展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ベンゼン環や黒鉛で見られるような六角形構造ではなく、五角形や七角形の構造を持つ炭化水素化合物は磁性の発現に欠かせないスピン(ラジカル性)や大きな双極子など興味深い性質を示すことが知られており、精力的な研究が進められている。単純な五員環や七員環化合物についてはかなり理解が進んでいるが、それらが複雑に縮環した場合には複数の共役系のとり方が考えられ、実際の電子がどのような共役サーキットを選択するのかは未解明の部分も多い。本研究ではそのような5,6,7員環が複雑に縮環した構造を持つ化合物の合成に成功し、実際にその構造と共役サーキットとの関連や物性を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the researcher has synthesized and elucidated the properties of antiaromatic-radical hybrid compounds. In the course of this study, the researcher has discovered a new stable radical, cyclohepta[3,2,1-jk:4,5,6-j'k']difluoren-7-yl derivative, which has multiple conjugated aromatic and antiaromatic circuits in the molecule. This compound consists of non-alternating hydrocarbon substructures such as cyclopentadienyl, tropone, and azulene, and has an interesting structure with highly fused 5-, 6-, and 7-membered rings that can take on multiple stable redox states, making it promising for derivatization and further development.

研究分野：構造有機化学

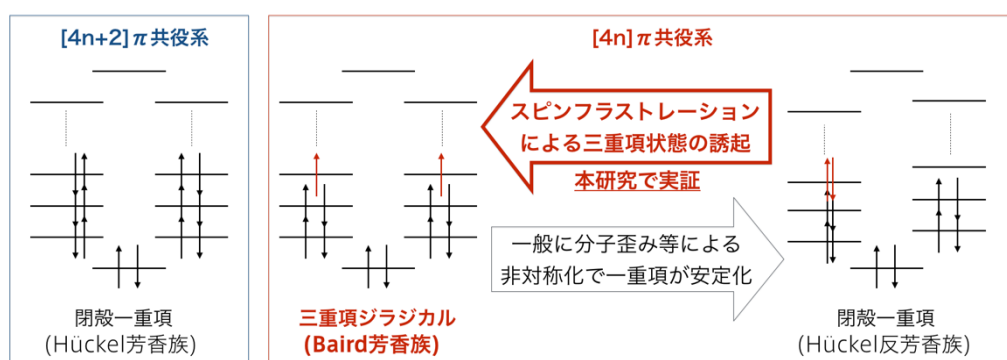
キーワード：ラジカル 芳香族性 反芳香族性 電子スピン

1. 研究開始当初の背景

[4n]π 共役系化合物の基本的な一重項反芳香族性や三重項芳香族性、分子ひずみによる非対称化などについては Dewar や Schleyer、Baird や Borden らによって実験/理論の両面から研究されてきた。また[4n]π 共役系は一重項状態での反芳香族性やそれに由来する興味深い物性から、機能性材料として精力的な研究が行われている。その一方で[4n]π 共役系の三重項状態については理論研究が先行し、実験的な研究は遅れていたが、2017年に励起三重項状態の Baird 芳香族性を分光学的に観測した報告をきっかけに注目を集めている。

2. 研究の目的

[4n]π 共役系は縮退したフロンティア軌道を持つため単純な Hund 則から考えれば本質的に三重項ジラジカルであるが、実際には基底一重項状態となり、非芳香族または反芳香族性を示すことが知られている。これまでに様々な[4n]π 反芳香族化合物が合成されてきたが、その三重項状態は単寿命の励起状態もしくは遷移状態化学種としてのみ観測されてきた。本研究ではそのような[4n]π 電子系に対して電子スピンによる摂動を加えることで、基底状態での三重項ジラジカル性を誘起する新しい分子設計指針を提唱・実証する。[4n]π 電子系のスピン状態制御に基づいた新たな化学を開拓する。



3. 研究の方法

当初、[4n]π 反芳香族化合物への外部スピンの導入による[4n]π 共役系のスピン状態制御を目指して種々のモデル化合物の検討を行ったが、中間体の不安定性のためか、その合成には至らなかった。しかし、一連の研究の中で代表的な安定ラジカルである Bis(Diphenylene)-β-PhenylAllyl (BDPA, Figure 1) を縮環させた新しい炭化水素ラジカル 8-phenyl-cyclohepta[3,2,1-jk:4,5,6-j'k']difluoren-7-yl(2)を得ることができた。

ラジカル 2 の合成はオキセタン骨格を有する 1 を鍵中間体として行った。オキセタン 1 に対して過剰量の TFA を作用させることで対応するカチオン 2⁺を発生させ、Cp*₂Fe による一電子還元によって中性ラジカル 2 を得た。また、同様に生じさせたカチオン種に対してトリエチルシランを作用させることで水素化体 3 が得られた。水素化体 3 から強塩基を用いてプロトン引き抜きによって 2 の一電子還元体 2⁻を得た。このようにして得た化合物 1-3 に対して詳細な分光測定、電気化学測定、量子化学計算を行うことによって、その物性を明らかにした。

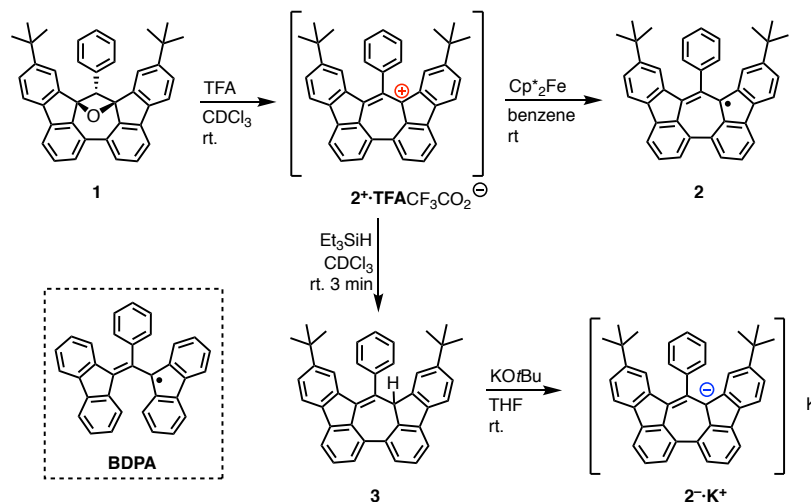


Figure 1. ラジカル 2 およびその酸化還元体の合成ルート

4. 研究成果

これら一連の化合物は部分的構造としてフルオレン、トロポン、アズレンなど多様な共役サーキットを見出すことができるため、その共役系について興味を持たれる。そこで化合物 **2**⁺および **2**⁻の構造および芳香族性については二次元 NMR を用いて解析を行った(Figure 2a)。また、NICS および ACID 計算を用いた共役サーキットの解析も行い、実験結果と矛盾しない結果が得られた(Figure 2b, 2c)。これらの実験および理論計算の結果を踏まえて環電流サーキットを図示したものが Figure 2d である。カチオン **2**⁺では中央部のジベンゾヘプタトリエンの 14 π 芳香族性に加えて、シクロペンタジエニルカチオンの 4 π 反芳香族性が発現していると考えられる。また、アニオン **2**⁻では 10 π フルオレニルアニオンの芳香族性に加えてシクロヘプタトリエニルアニオンの 8 π 反芳香族性が発現している。すなわち本系では二電子の酸化還元により、ただ芳香族/反芳香族性が入れ替わるのみならず、その共役サーキットの経路までもが変化していることが明らかとなった。

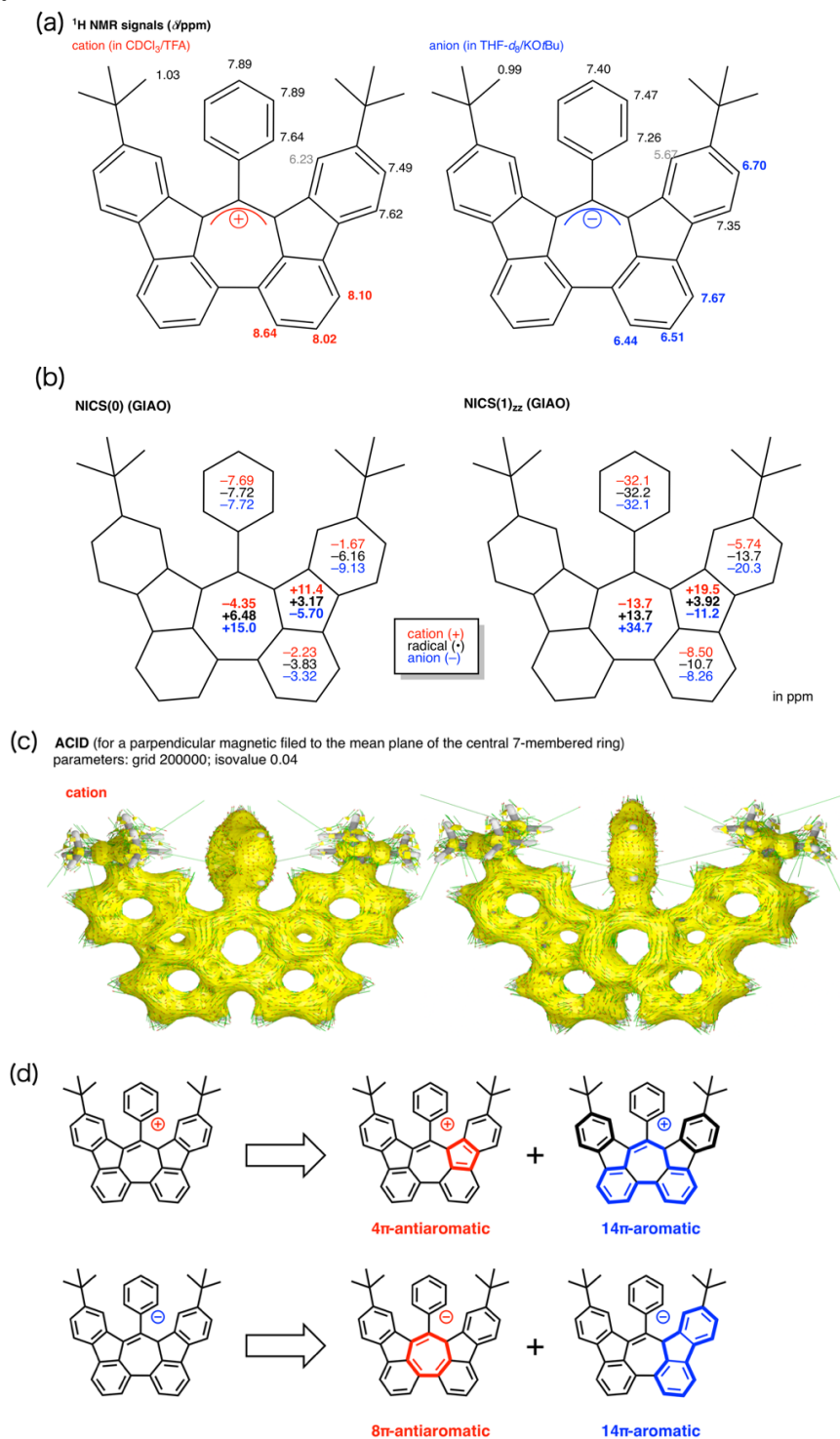


Figure 2. (a) ¹H NMR 測定によって得られたカチオン **2**⁺およびアニオン **2**⁻の化学シフト、(b) **2**⁺および **2**⁻の NICS(0)および NICS(1)_{zz}、(c) **2**⁺および **2**⁻の ACID プロット、(d) **2**⁺および **2**⁻における環電流サーキットのまとめ

カチオン 2^+ に対して電気測定を行ったところ、 $E = -0.10$ V および -1.18 V (vs. Fc/Fc+) に可逆な 2 つの酸化還元波が観測された。これは **2** の酸化還元電位に相当する。縮環していない BDPA ($E_{ox} = 0.29$ V, $E_{red} = -0.97$ V) と比較すると酸化波が 0.39 V、還元波が 0.21 V と縮環による大きな低電位シフトが観測された。その一方で、DFT 計算によって求めたスピン密度分布を比較すると、縮環により化合物全体の平面性が向上しているものの、各原子におけるスピン密度の広がりには縮環前後で同程度であり、縮環による影響はほとんど無いと見積もられている。

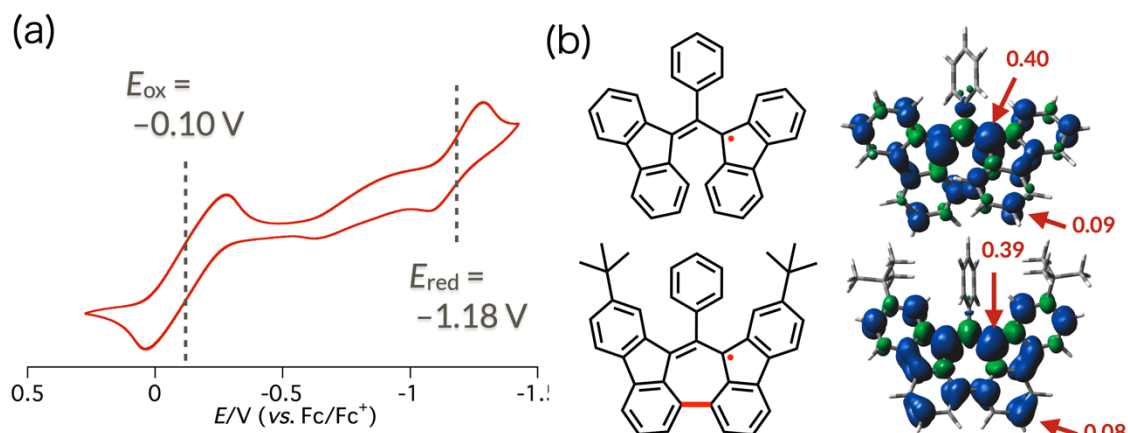


Figure 3. (a) カチオン 2^+ のサイクリックボルタモグラム (ジクロロメタン溶液)、(b) BDPA および **2** のスピン密度分布の比較 (UB3LYP/6-311G*)

以上のように、本研究を通して、新しい炭化水素ラジカルである 8-phenyl-cyclohepta[3,2,1-jk:4,5,6-j'k']difluoren-7-yl を合成し、その一電子酸化/還元体についても物性調査を行った。その結果、ジベンゾヘプタトリエン、シクロペンタジエニルカチオン、フルオレニルアニオン、シクロヘプタトリエニルアニオンといった多様な芳香族/反芳香族サーキットの発現が実験・理論計算から総合的に見積もられた。これらの結果については研究成果に示す学会 [2] で詳細に報告した。中性ラジカル種については溶液中で若干の不安定性が見られるため、より安定な誘導体の合成を目指した検討を行っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 清水 大貴、青木 健朗、松田 建児
2. 発表標題 三角スピンをういた[4n] 共役系のスピン状態および芳香族性の制御
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 Daiki Shimizu, Kenji Matsuda
2. 発表標題 Inducing Baird aromatic electronic structure of [4n] -systems by external spin perturbation
3. 学会等名 Final International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2014-2018), MEXT, Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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