

令和 5 年 4 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15259

研究課題名(和文)非ケクレ型メソイオン共役系化学の開拓

研究課題名(英文)Exploration of non-Kekule pi-system with mesoionic electronic structure

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機化合物は分子を構成する原子の並び方(構造)によってその性質を変化させます。無限に存在する分子の構造や元素の組み合わせにより、まさに無限に新材料が存在します。有機化合物の分子構造を体系的に分類すると、ほとんどの分子はすべての原子が結合またはペアを組んでいる「ケクレ分子」と呼ばれるグループに属す一方で、そうでない「非ケクレ分子」もごく僅かに存在します。それらはケクレ分子には無い有用な電気、磁気、光特性を示すことから、次世代の材料として注目されています。この研究ではこれまでほとんど研究されていない「メソイオン性」を有するさまざまな非ケクレ分子を合成し、その性質を示すのか調査することができました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではラジカルやイオンの寄与なしで構造を描くことができない非ケクレ分子の中でも、あまり研究の進んでいないメソイオン型の電子構造を有する有機化合物の設計、合成、物性調査に取り組みました。その結果、メソイオン性を導入することにより、ジラジカル型の比較分子とは大きく異なる電気、磁気、光学特性を示すことを明らかにしました。また、この研究の中でこれまでに合成された化合物の中でも最大級にねじれた3次元構造をもつ化合物の合成も達成しました。この分子は大きくねじれた構造に由来して、固体中では直行型の珍しい積層構造を形成することも明らかにしました。

研究成果の概要(英文)：Organic compounds change their properties depending on the arrangement of atoms (structure) that make up the molecules. The infinite number of molecular structures and combinations of elements allows a truly infinite number of new materials to exist. When the molecular structure of organic compounds is systematically classified, most molecules belong to a group called "Kekule molecules," in which all atoms are bonded or paired in neutral form, while there are a few "non-Kekule molecules" that are not. They attract attention as next-generation materials because they exhibit beneficial electrical, magnetic, and optical properties not found in Kekule molecules.

In this study, we synthesized various non-Kekule molecules with mesoionic properties, which have rarely been studied, and investigated whether they exhibit such properties.

研究分野：構造有機化学

キーワード：非ケクレ分子 メソイオン 等電子体 ねじれ 分子間相互作用 ラジカル

### 1. 研究開始当初の背景

共役系に含まれるすべての価電子が結合に関与した電子構造を描くことができない非ケクレ型分子は、多くの場合ビラジカル性を有し、開殻電子構造に由来する狭い HOMO-LUMO ギャップや非線形光学効果などに注目され研究が行われてきた。非ケクレ型であるにも関わらず開殻性を持たない電子構造として、正電荷と負電荷が分子内に非局在化したメソイオン型共役系も考えられる。しかしそのような化学種は Sydnone や Münchnone といった古くから知られた例に限られ、かつ反応中間体としての利用が主であったため、メソイオン共役系の電子構造の理解や機能開拓はほとんど行われてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は安定なメソイオン型分子系の創製と、メソイオン化合物の特異な電子構造を利用した機能開拓を目的とした。特に本研究では上記の Sydnone や溶媒の極性パラメータの測定に用いられるベタイン色素のように環の外側に電荷が逃げてしまう系ではなく、正/負電荷の非局在化が環状共役系の中で完結している純粋な環状メソイオン共役系の創製を目指す。

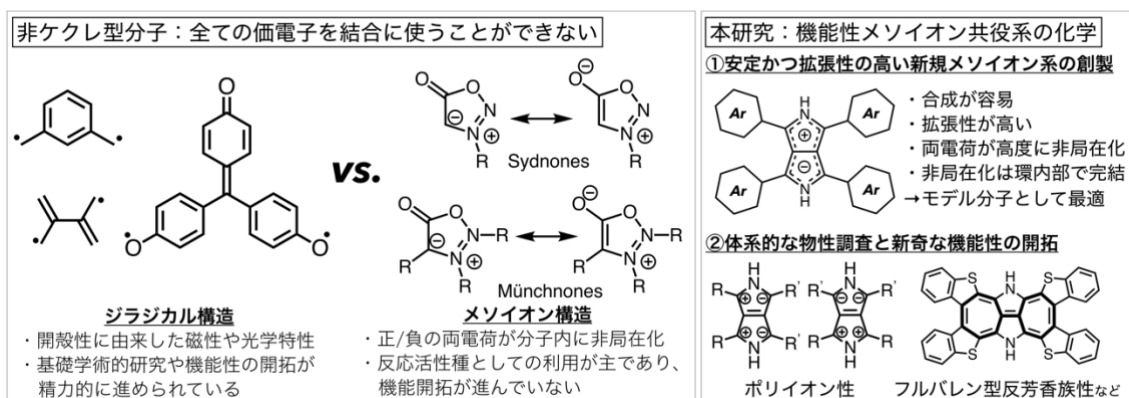


Figure 1. 本研究の当初の目的と概要

### 3. 研究の方法

当初に目的としていたモデル化合物であるジアザおよびジチアペンタレン誘導体の合成を試みたところ、不活性ガス下の反応系中での生成が示唆されたものの、空気中では不安定であることが分かった。中心骨格を周辺部から縮環させた構造とすることで速度論的な安定化を図ったが、それでも目的化合物を単離することはできなかった。このとき合成していた中間体の1つの化合物 **A** がある。この化合物は X 線結晶構造解析の結果、埋め込まれた7員環構造に由来して平面から大きく歪んだ構造を示すことがわかった。この発見から、化合物 **A** を起点として後述する化合物 **B** や **C** など、さまざまな日平面  $\pi$  共役化合物へと展開した。

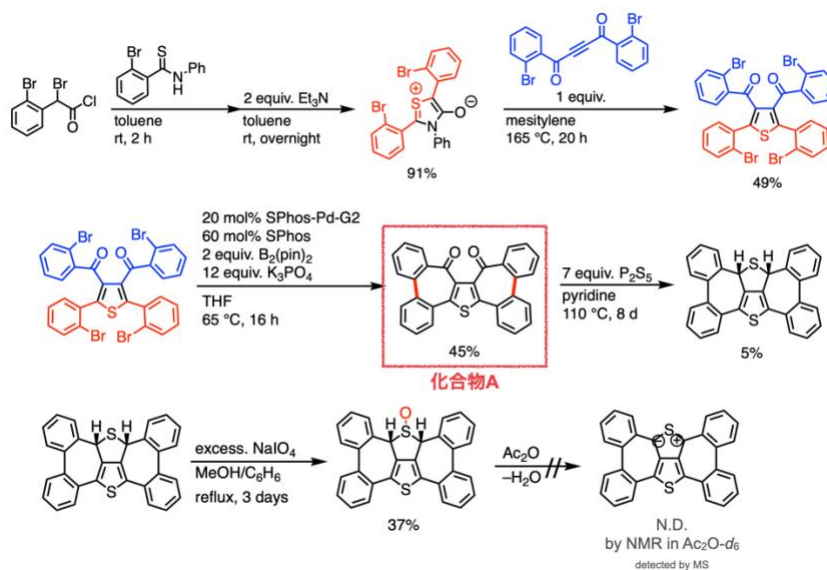


Figure 2. 本研究で検討した合成ルートの一部

また、ジラジカルを非対称化させるというアプローチによるメソイオン化合物の創製にも取り組んだ。この中で合成した空間的に相互作用させた **Blatter** ラジカル二量体が、室温で 1:1 の共存が可能なほど小さなスピン間相互作用を有しつつ、スピン状態に大きく依存した吸収スペクトルを示すことを見出した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 複数の 7 員環を縮環構造に埋め込んだ非平面 $\pi$ 共役系の創出

化合物 **B** や **C** の合成により、平面芳香族化合物の 2 箇所のペリ位にジフェニレン縮環をすることで、無置換で大きくねじれた構造を実現できることを明らかにした。このねじれはジフェニレン縮環によって生じた 2 つの七員環縮環構造に起因することから、周辺部に分子集積を妨げる置換基のない無置換体でもねじれが維持される。そのため化合物 **B** では結晶中で無限次元  $\pi$  積層が見られるほか、分子間相互作用に起因する吸収・発光スペクトルの長波長化も観測されている。中央部を 2,3,6,7-テトラアザナフタレンとした化合物 **C** ではさらに大きなねじれが誘起され、分子の長さに対するねじれの度合いは  $13^\circ/\text{\AA}$  とこれまで合成された縮環化合物で最大級の値を有していた。一次元  $\pi$  スタッキングが見られた **B** とは異なり、**C** では分子の平均平面をほぼ直交させながら一次元集積した結晶構造が得られた。最近接分子間距離はファンデルワールス半径の和よりも短く、理論計算 (ALMO-EDA, COVP) によって直交した分子間には分散力や静電力に加えて電荷移動相互作用が存在し、その由来がカルボニル化合物以外でほとんど例のない lone-pair/ $\pi^*$  相互作用であることが示唆された。

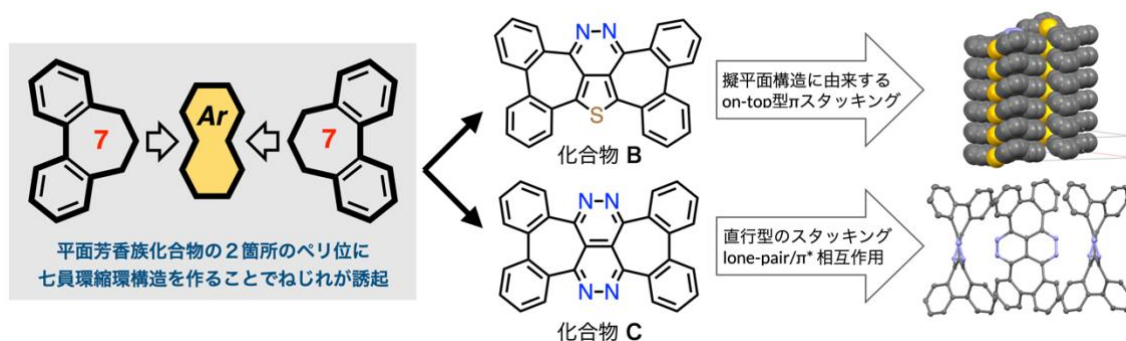


Figure 3. 化合物 **A** やその類縁体から合成された非平面  $\pi$  共役化合物 **B** および **C**

##### (2) スピン依存的な光学特性を示す安定ジラジカル創製の創製

ジラジカルを非対称化させるというアプローチによるメソイオン化合物の創製を着想し、空間的に相互作用した **Blatter** ラジカル二量体を設計・合成した。対称な二量体ではメソイオン性は発現せず、89%という高いジラジカル性を有する化合物となる。この化合物では SQUID 測定から一重項/三重項ギャップが  $-3 \text{ kJ/mol}$  と小さな分子内のスピン間相互作用が確認され、これは室温程度熱エネルギーで一重項/三重項状態が 1/1 に共存していることを示している。その一方で、光学特性はスピン状態に大きく依存し、適切な波長を選ぶことで共存している 2 つのスピン状態の一方のみを励起することができることが分かった。これは一重項/三重項のエネルギーギャップが小さい場合は 2 つのラジカルがほとんど独立しているとみなせる従来の知見とは異なる。超高速分光や詳細な量子化学計算により、励起状態ダイナミクスもスピンに依存して異なることや、その由来が空間を介したラジカル間の絶妙な相互作用によるものであると結論づけた。この結果はジラジカル 2 つのスピン状態をまるで「異性体」と呼べることを示しており、この観点から今後さらなる展開を行う予定である。

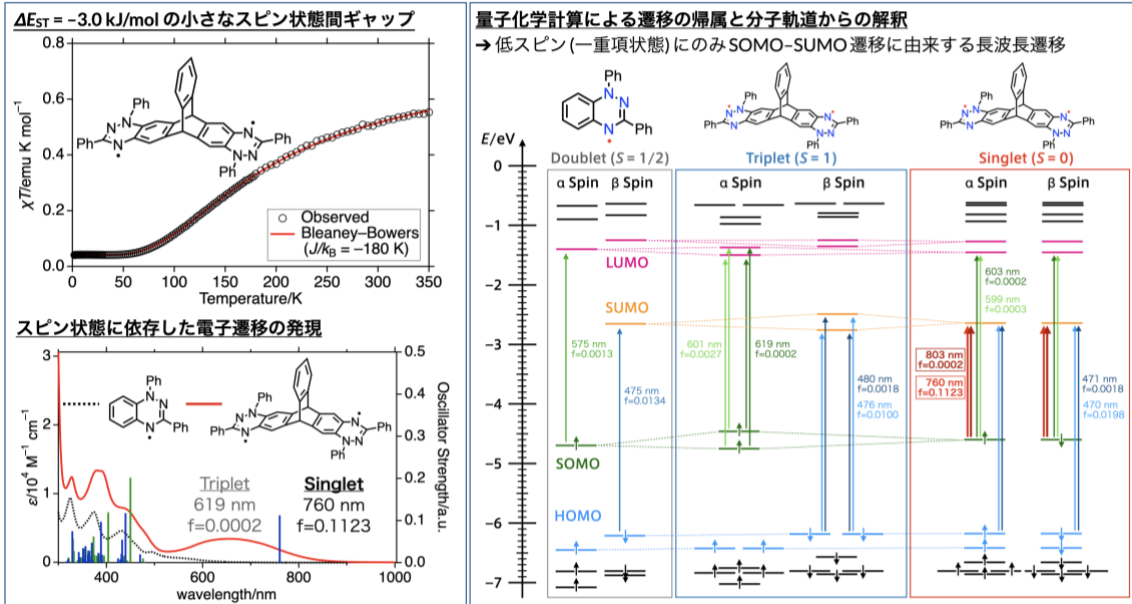


Figure 4. 合成した Blatter ラジカル二量体の光学特性と分子軌道図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimizu Daiki, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Matsuda Kenji	4. 巻 n/a
2. 論文標題 Optically distinguishable electronic spin isomers of a stable organic diradical	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 n/a
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.26434/chemrxiv-2023-b5ppp	査読の有無 無
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 Hisada Masato, Shimizu Daiki, Matsuda Kenji	4. 巻 24
2. 論文標題 -Expansion of 2,3,6,7-Tetraazaanthracene with Two Embedded Heptagons: Highly Twisted Structure and Lone-Pair/ $\pi$ Interaction in the Crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3707 ~ 3711
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.2c01345	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 Hisada Masato, Shimizu Daiki, Matsuda Kenji	4. 巻 87
2. 論文標題 Heptagon-Embedded -Expanded Thieno- and <i>N</i> -Methylpyrrolo-Pyridazines with Substantial Out-of-Plane Dipole Moment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9034 ~ 9043
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.2c00709	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14件（うち招待講演 5件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 清水 大貴	
2. 発表標題 電荷やスピンを制御した新しい 電子系の創製を目指して	
3. 学会等名 GTR Chemistry Workshop 2021（招待講演）	
4. 発表年 2021年	

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 大きくねじれた 共役分子の構築と湾曲に由来した集積化
3. 学会等名 学術変革領域(A)「高密度共役の科学」第2回公開シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 電荷や不對電子の導入に基づく 新規な共役系の設計と合成
3. 学会等名 学術変革領域(A)「高密度共役の科学」領域会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 電荷や不對電子の導入に基づく 新規な共役系の創製
3. 学会等名 第15回物性科学領域横断研究会 凝縮系科学の最前線（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久田 雅人、清水 大貴、松田 建児
2. 発表標題 ペリ位に二重にジフェニレン縮環した2,3,6,7-テトラアザナフタレンの合成と物性評価: Ip- 相互作用による無限一次元鎖の形成
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 久田 雅人、清水 大貴、松田 建児
2. 発表標題 湾曲構造を有する二重ピフェニレン縮環チエノピリダジンの合成・物性評価とカラム積層した極性結晶の形成
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 久田 雅人、清水 大貴、松田 建児
2. 発表標題 メソイオン共役系を有する2,5-ジチアペンタレンの剛直な平面縮環構造への埋め込みによる安定化の検討
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 ジラジカルを「電子スピン異性体」と捉えることはできるか
3. 学会等名 第7回有機若手ワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 Spin-state dependent optical behavior of a stable Blatter radical dimer with through-space interaction
3. 学会等名 The 9th International Kyoto Symposium on Organic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水 大貴
2. 発表標題 スピン依存的な光励起挙動を示す開殻電子系の創出
3. 学会等名 構造有機 Mirai セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daiki Shimizu, Takro Aoki, Kenji Matsuda
2. 発表標題 Triptycene-based Blatter radical trimer with a triangle spin structure
3. 学会等名 ISNA19 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水 大貴、青木 健朗、松田 建児
2. 発表標題 空間的に相互作用した Blatter ラジカル二量体とスピン状態に依存した光学特性
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 Daiki Shimizu
2. 発表標題 Optically distinguishable electronic spin isomers based on stable organic radicals
3. 学会等名 第三回大津会議合同シンポジウム
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 清水 大貴、青木 健朗、松田 建児
2. 発表標題 スピン依存的な光励起挙動を示す Blatter ラジカル多量体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023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