



令和3年5月24日

環状マルチラジカルが切り拓く魅惑の世界
～湾曲効果による電子スピン状態の変化と芳香族性の発現～

【本研究成果のポイント】 **論文掲載**

- ・湾曲効果による基底スピン状態(*1)の変化を発見
- ・湾曲効果を導入することにより、キノイド構造(*2)や平面芳香族性(*3)の発現を発見
- ・新規アプローチにより、 π 共役が伸びたキノイド構造を構築する指針を発見

【概要】

広島大学、クロアチア・Ruđer Bosković Institute、京都大学の研究グループ（研究代表者：広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授 安倍 学）は、環状パラフェニレン骨格に導入したジラジカルの基底状態がパラフェニレン(*4)骨格のベンゼン環の数で制御されることを見出した。これにより、これまで不可能とされてきた高次キノイド構造の構築が可能となり、より優れた電子伝導性をもつ電子材料の開発が可能となった。

【背景】

キノイド特性を有する開殻性分子(*5)は、HOMO-LUMO ギャップが小さく、柔軟な電子状態に由来する高い酸化還元特性を有している。また、可視から近赤外領域での光応答性にも富んでいることから、機能性材料としての応用も期待されている。キノイド構造を構築する手法として、ベンゼン環のpara位に発生したジラジカル間の結合性相互作用(*6)を利用したものが広く知られている。しかし、ベンゼン環3枚以上($n \geq 3$)のparaフェニレン骨格を持つジラジカルのキノイド特性の報告例はなく、 π 拡張がどこまで可能であるのか、また、その π 拡張したキノイド構造が示す物性には非常に興味を持たれている。

【研究成果の内容】

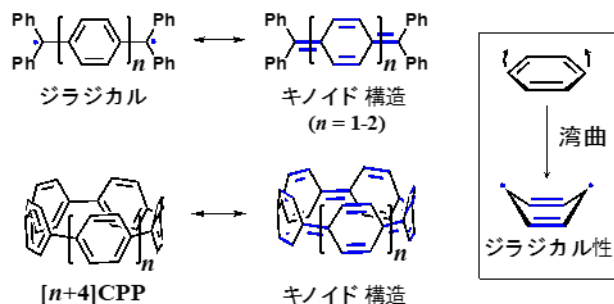
アゾ分子の光脱窒素反応で生じるジラジカルを、湾曲したベンゼン環で架橋することにより、基底一重項状態に変化することを初めて実証した。この要因は、湾曲効果を導入することにより、キノイド構造の寄与が生じることに起因している。この成果は、これまで報告例の無いベンゼン環4枚でのキノイド特性をはじめとした、未到の π 拡張分子でのキノイド物性を発現させる大きな足掛りになる。

本研究は、これまで当研究室で行われてきたシクロペンタン 1,3-ジラジカルの2位の置換基や元素効果によるスピン制御の成果を基礎とし、分子の歪みに着目した新規アプローチである。

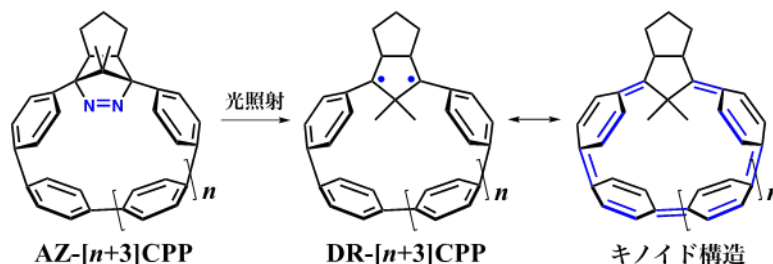
本研究成果は、アメリカ化学会の学術雑誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載され (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c01329>)、supplementary cover に選ばれた。

近年、湾曲した π 共役系分子は、その構造の美しさや電子状態の特異性から、盛ん

な研究分野になっている。全てのベンゼン環がパラ位で結合し、環構造を形成したシクロパラフェニレン(CPP)は、直鎖パラフェニレンとは異なり、ベンゼン環の枚数が減少するにつれて、HOMO-LUMO ギャップが小さくなる特異性が報告されている。これは、環サイズの減少により、ベンゼン環が湾曲し、ベンゼン環上にジラジカル性が生じることで、キノイド構造の寄与が増加するためである。湾曲効果によるキノイド性の増大は、理論計算によっても確認されており、湾曲効果がキノイド構造の形成に大きく影響していることが示唆されている。



そこで本研究では、ジラジカルを湾曲したパラフェニレンで架橋することにより、湾曲効果を受けるラジカル間の相互作用に着目した。湾曲効果を受けるラジカル間の結合性相互作用により、直鎖上ではキノイド構造を形成し得なかった分子でのキノイド性の発現が期待できる。



実際に、ジラジカル前駆体となるアゾユニット AZ を 6 枚のベンゼン環で架橋した AZ-6CPP ($n = 3$) の合成を達成し、湾曲構造を X 線構造解析によって明らかにしました。光脱窒素反応によって生じたジラジカル DR-6CPP を電子スピン共鳴測定(*7)によって補足した。温度可変測定を行うことにより、基底一重項状態であることを明らかにし、湾曲効果による基底スピン状態の変化を実測した。理論計算によって環構造を構成するベンゼン環の枚数を変化させた際に、ベンゼン環の枚数が減少するにつれて、S-T ギャップ(*8)の増大、キノイド性や平面芳香族性の発現など湾曲効果による特異性を明らかにした。当研究で初めて示されたスピン相互作用に与える湾曲効果は、より π 拡張したキノイド構造の構築やポリラジカルのスピン制御へと展開でき、更なる反響が期待される。

【今後の展開】

今後は、理論計算によってキノイド特性が示唆された DZ-4CPP ($n = 1$) の発生を目指し、ベンゼン環 4 枚でのキノイド特性を明らかにする。また、平面芳香族安定化を導入することにより、より π 拡張したキノイド構造を構築することが出来るため、大環状アゾ化合物の合成に着手し、 π 拡張したキノイド特性を調査する。

【用語解説】

(*1)基底スピン状態：ジラジカル(2つの不対電子)の場合、電子のスピン向きに

よって、一重項と三重項の二つの状態が考えられる。それら
のうち、最安定のスピン状態のことを示す

(*2)キノイド構造：共鳴系として書くことができる閉殻構造

(*3)平面芳香族性：環状構造を形成する放射状に並んだ π 共役系内での芳香族性

(*4)パラフェニレン：ベンゼン環のパラ位で全てのベンゼン環が繋がった化合物

(*5)開殻性分子：不対電子(ラジカル)を持つ分子

(*6)結合性相互作用：軌道同士の相互作用により安定化する効果

(*7)電子スピン共鳴測定：不対電子を検出する分光法。外部磁場によって生じたエネルギー差に由来するマイクロ波を吸収することによって起こる遷移を観測する測定法

(*8)S-Tギャップ：一重項状態(S)と三重項状態(T)のエネルギー差

<論文タイトル>

・掲載誌：Journal of the American Chemical Society,
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c01329>

・論文タイトル：1,3-Diradicals Embedded in Curved Paraphenylene Units:
Singlet versus Triplet State and In-Plane Aromaticity

・著者名：Yuki Miyazawa¹, Zhe Wang¹, Misaki Matsumoto¹, Sayaka Hatano¹,
Ivana Antol^{2*},
Eiichi Kayahara³, Shigeru Yamago^{3*}, and Manabu Abe^{1*}

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima
University,

Hiroshima 739-8526, Japan

² Laboratory for Physical Organic Chemistry, Division of Organic Chemistry
and Biochemistry,

Ruđer Bosković Institute, 10000 Zagreb, Croatia

³ Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto 611-0011, Japan

【お問い合わせ先】

大学院先進理工系科学研究科 教授 安倍 学 (アベ マナブ)

Tel : 082-424-4616

E-mail : mabe@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数：A4版 3枚 (本票含む)