

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	基底三重項非ケクレ炭化水素分子の合成と光・磁気・電子物性の解明		
研究テーマ (英文)	Synthesis and Elucidation of Optical, Magnetic, and Electronic Properties of Non-Kekulé Triplet Hydrocarbon Molecules		
研究期間	2019年～2020年	研究機関名 大阪大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	清水 章弘
		(カタカナ)	シミズ アキヒロ
		(英文)	Akihiro Shimizu
	所属機関・職名	大阪大学大学院基礎工学研究科・准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

二つの不対電子が強く強磁性的に相互作用する基底三重項非ケクレ炭化水素は、有機分子磁石の基本骨格として期待されている。しかし、反応性が非常に高いため、単離例が少なく、詳細な電子構造や物性は解明されていない。本研究では、かさ高い置換基を導入して速度論的に安定化した、基底三重項非ケクレ縮合多環炭化水素(論文執筆中であり、詳細な構造は伏せさせていただく)を合成・単離し、光・磁気・電子物性を詳細に明らかにすることを目的とした。

非ケクレ炭化水素は既知化合物から5段階で合成し、X線結晶構造解析で構造を決定した。結合長は量子化学計算の結果とよく一致していた。また、グローブボックス中では安定であり、溶液中を空気にさらすと、徐々に分解することがわかった。

溶液中でのESR測定では、目的の分子の構造に相当する超微細構造が観測され、量子化学計算から予想される値と良い一致を示した。しかし、凍結溶液では三重項種に特徴的なシグナルは観測されず、半磁場領域のシグナルも非常に弱いものであった。不対電子の量を実験的に決定するために、磁気測定と熱容量測定を行った。どちらの測定からも三重項種が約90%、不純物のモノラジカル種が約10%と決定され、非ケクレ炭化水素が単離できていることが明らかになった。また、基底三重項状態と熱励起一重項状態のエネルギー差は300K以上と非常に大きいことが実験的に明らかになった。

量子化学計算を行って芳香族性を調査したところ、特定のベンゼン環の芳香族性が高いことはなく、不対電子が分子全体に広く非局在化することがわかった。また、500nm付近にHOMO-LUMO遷移に相当する弱い吸収を示し、ジカチオンへの酸化に対応する1段階2電子の酸化とラジカルアニオンおよびジアニオンへの還元に対応する2段階の還元挙動を示した。

発表文献 (この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)					
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ

英文抄録 (100語~200語程度にまとめてください。)

Non-Kekulé triplet hydrocarbons are expected to be the basic motifs of organic molecular magnets. However, their detailed electronic structures and physical properties have not been fully elucidated due to their high reactivity.

In this study, a non-Kekulé hydrocarbon was synthesized from a known compound in five steps, and its structure was determined by the X-ray crystal structural analysis. The bond lengths agree with the results of quantum chemical calculations. The non-Kekulé hydrocarbon is stable in the glove box and gradually decomposes when the solution is exposed to air. The ESR spectrum of the non-Kekulé hydrocarbon in solution shows hyperfine structures, which is consistent with the target molecule. Magnetic measurement showed that the purity is about 90% and that the energy difference between the ground triplet state and the thermally-excited singlet state is large. The non-Kekulé hydrocarbon showed a weak absorption around 500 nm and amphoteric redox properties.