


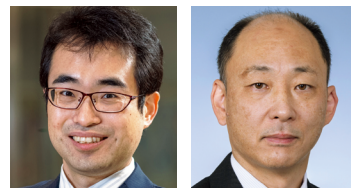
ピレンの未踏異性体、ビスペリアズレンの合成と性質解明

工学研究科 応用化学専攻

助教 小西 彬仁

 <https://researchmap.jp/a-koni>

教授 安田 誠

 <https://researchmap.jp/read0185253>


研究の概要

4つのベンゼン環が縮環したピレンは機能性材料の構成単位として古くからの研究対象である。ピレンの2つの6員環を5員環と7員環で置き換えた非交互異性体は、可能な7種の分子が知られ、それぞれの異性体が示す性質に興味を持たれてきた。そのような異性体の中で、ビスペリアズレンは唯一合成が達成されていない未踏課題として知られていた。本研究では70年近く追求されていたビスペリアズレン誘導体を世界ではじめて合成単離し、その性質を解明した。

研究の背景と結果

ビスペリアズレンはピレンの7つの非交互異性体のひとつである。すでに合成が達成されている他の6つの非交互異性体とは大きく電子的性質が異なることが予想されていた。すなわち、ビスペリアズレンは三重項状態を安定化する *m*-キノジメタンの部分骨格の影響を受け、基底状態において一重項状態と三重項状態の準位が非常に近接すると見積もられていた。このような特異な電子状態の解明に興味を持たれ、ビスペリアズレンの合成検討がなされてきたが、奇数員環の合成手法と不十分な速度論的保護が障壁となり、未踏課題となってきた。

本研究では、ビスペリアズレンの特異な基底状態に注目し、かさ高いメシチル基を用いて速度論的に保護した誘導体を設計した。フルオレノン誘導体から対応するアズレニウムカチオン塩を経て、8段階で合成した。合成に際し、新たに開発したルイス酸塩を用いた7員環形成反応が効果的に作用した。X線単結晶構造解析から、設計通りアズレン骨格を有し、メシチル基による速度論的保護が有効であることを見出した。合成したビスペリアズレン誘導体は比較的小さな共役炭化水素でありながら、吸収スペクトルからは2000 nmを超える近赤外領域に最長吸収波長を与えた。磁気的測定からは、従来の理論的予測に反し、基底一重項分子であることが明らかとなった。また、同一分子内にジラジカルとしての開殻状態と、双性イオンに由来する電荷分離状態が共存する分子であることを見出した。この電荷分離状態の影響により、基底状態が一重項に転じたものと考えられる。

開殻状態と電荷分離状態の2つの電子状態は、導入する置換基により制御可能であった。置換基の電子求引性を向上させると、基底一重項状態が安定化を受け、開殻状態の寄与が減少した。このようにふたつの状態の共存と制御を達成でき、前例の無い炭化水素を世に示すことができた。

研究の意義と将来展望

π 共役系分子を用いた電子素材の開発は、素子の軽量化や柔軟化にとって重要であり、機能化に資する性質を示す分子の設計と合成は欠かすことが出来ない。従来、ベンゼン環に代表される6員環構造が構成単位として用いられてきたが、その性状解明はほぼ完成し、新たな材料提案が求められてきた。本研究では、奇数員環を構成単位とした新奇な π 共役系分子を設計・合成することで、6員環で構成される異性体分子系よりもはるかに特異な性質を示すことを見出した。安定性の向上など解決すべき課題はあるものの、本研究で得られた知見は、新しい骨格を基盤とした高性能有機電子材料の開発へ強く貢献できると期待される。

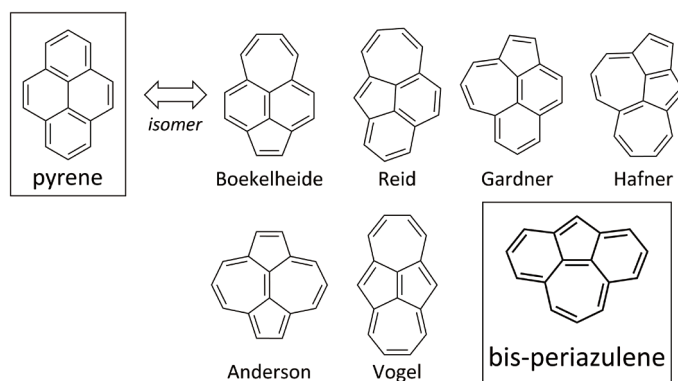


図1. ピレンの非交互異性体としてのビスペリアズレン

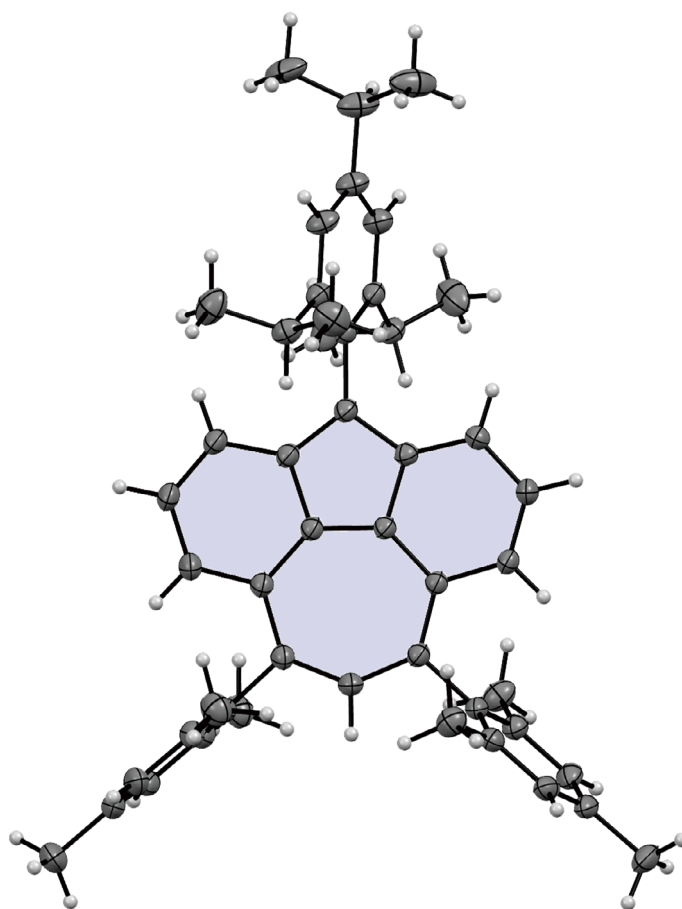


図2. 合成したビスペリアズレンの分子構造

特許

論文 Horii, Koki; Konishi, Akihito; Yasuda, Makoto et al. Bis-periazulene (cyclohepta[*aef*]fluorene) as a nonalternant isomer of pyrene: synthesis and characterization of its triaryl derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 2022, 144 (8), 3370-3375. doi: 10.1021/jacs.2c00476

参考URL <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~yasuda-lab/>

キーワード 非交互炭化水素、アズレン、開殻性