

奨励賞

清水 章弘氏 (大阪大学大学院基礎工学研究科・准教授)

(業績)「*m*-キノジメタンを基盤とする縮合多環ジラジカルの創出」



ジラジカルは閉殻分子には見られない特異な電子状態や物性を有するため、近年盛んに研究されている。そして、ジラジカルの2つの不対電子の相互作用を制御する手法を確立することは、基底スピン多重度の異なるジラジカルを創出するために重要である。清水氏は、基底三重項の *m*-キノジメタンを基盤とする、基底一重項および基底三重項の縮合多環ジラジカルの創出と電子状態および物性の解明に成功した。以下に主な業績の概要を示す。

1. キノイド型および双性イオン型基底一重項縮合多環ジラジカルの創出

キノイド構造とジラジカル構造の共鳴混成体として記述される基底一重項ジラジカルは、特異な電子状態や物性を示す。しかし、従来の研究のほとんどは基底一重項の *p*-キノジメタンを基盤とするキノイド型ジラジカルであり、基底三重項の *m*-キノジメタンを基盤とするキノイド型ジラジカルは研究例がなかった。また、双性イオン構造とジラジカル構造の共鳴混成体として記述される双性イオン型の基底一重項の縮合多環ジラジカルも研究例がなかった。

同氏は *m*-キノジメタンの両側をベンゼンで架橋することにより、2つの不対電子に結合性の相互作用を顕現させ、基底一重項となるキノイド型ジラジカルを設計した。そして、高い置換基により速度論的に安定化した誘導体の合成と単離に成功し、結合長から開殻性を実験的に明らかにした。また、HOMOとLUMOのエネルギー差が小さく両性の酸化還元特性を示すこと、および、主骨格の π 電子がわずか20個であるにもかかわらず、近赤外領域(1700 nm)の吸収を示すことを見出した。

さらに、同氏は *m*-キノジメタンをジフェニルアミンで架橋することにより、分子内で電子移動が起き、基底一重項となる双性イオン型ジラジカルを設計した。そして、高い置換基を導入した誘導体を設計し、脱気封管中で前駆体のヒドロカチオンを水素化ナトリウムで脱プロトン化することにより、合成と単離に成功した。また、ESR測定により熱励起三重項種を観測してその開殻性を明らかにし、両性の酸化還元特性と近赤外領域の吸収を示すことを見出した。

2. 非ケクレ型基底三重項縮合多環ジラジカルの創出

m-キノジメタン構造を有する基底三重項の非ケクレ炭化水素であるトリアンギュレンは、約70年前に合成が検討されて以来、数多くの研究者が合成に挑戦してきた。しかし、非常に不安定であるため、低温マトリックス中での発生とESRによる観測や、超高真空かつ極低温下の金属表面上での合成しか報告されておらず、詳細な電子状態や物性は未解明であった。

同氏は高い置換基を導入した誘導体を設計し、縮合多環ケトンに対して高い置換基を導入する効率的な反応を開発することにより、合成と単離に成功した。得られたジラジカルは、窒素雰囲気下でカラムクロマトグラフィーにより精製できるほど安定であり、磁化率測定により基底三重項であることを実験的に明らかにした。

3. ケクレ型基底三重項縮合多環ジラジカルの創出

これまでに基底三重項であることが実験的に明らかにされているケクレ炭化水素は、低温マトリックス中で発生させた1例のみであり、詳細な電子状態や物性は未解明であった。

同氏は *m*-キノジメタンの両側をビフェニルで架橋することにより、2つの不対電子の結合性の相互作用が小さく抑えられ、その一方で三重項状態が *m*-キノジメタン構造により安定化されるために、基底三重項となるキノイド型ジラジカルを設計した。そして、高い置換基を導入した誘導体を設計し、脱気封管中でジクロロ体を亜鉛で還元することにより合成と単離に成功した。また、温度可変ESR測定により、基底三重項であることを実験的に明らかにし、両性の酸化還元特性を示すことを見出した。

以上のように、清水氏は *m*-キノジメタンを基盤とする基底一重項および三重項の縮合多環ジラジカルを創出し、その電子状態および物性を解明した。これらの研究業績は、有機磁性材料の分子設計指針となるものである。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴]平成21年 大阪大学大学院理学研究科博士課程修了

現在 大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授