

## 開殻性と芳香族性に基づくベルト状縮環炭化水素と その集合系の光・磁場応答制御の理論設計

Theoretical design for controlling optical and magnetic response properties of belt-shaped fused-hydrocarbon systems and its aggregates based on the open-shell and aromatic characters

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 助教 岸 亮平

Department of Materials Engineering Science,  
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Ryohei Kishi

### 要旨

揺らぎやすい電子構造を持つ活性種は、外場に対して非常に鋭敏に応答し得る機能物質の未開拓領域である。このような活性種の候補として、開殻性を示す分子系が挙げられる。本研究では、理論・計算化学の手法により、有機  $\pi$  共役化合物とその集合系の、「開殻性」・「芳香族性」という化学指標を通じた構造制御の設計原理の解明と、新規物性発現のための分子間相互作用の設計指針の構築を目指し、様々な構造を持つ開殻縮環炭化水素とその集合系の理論設計に取り組んだ。

### 1. はじめに

芳香族性は、環状  $\pi$  共役分子における  $\pi$  電子の非局在性を特徴づけ、その構造、反応、物性を議論する上で重要な化学概念である。ヒュッケル則によれば、共役に関与する  $\pi$  電子数  $n_\pi$  をもとに  $n_\pi = 4n + 2$  で安定な芳香族分子、 $n_\pi = 4n$  で不安定な反芳香族などに分類できる。芳香族性そのものは実験で測定できる量ではないが、この性質に対応する実測値や理論計算値などをもとに定量評価することが可能である。例えば、環に非局在化した  $\pi$  電子に対する外部磁場の印加により生じる磁場誘導環電流(MIC)と、環電流による誘導磁場をもとに、遮蔽効果をNMRの化学シフトとして実験的に捉える、あるいは量子化学計算により遮蔽テンソルやMIC密度を算出することで、分子の芳香族性を評価することが可能である。このように、芳香族性は  $\pi$  電子共役系における電子の非局在性を反映するため、それに起因する様々な分子の光・磁場応答物性や物質の機能の機構解明と分子設計に有用な化学指標となる。

一方、開殻性は化学結合の不安定性を特徴づける重要な化学概念である。開殻系は対電子を伴う電子状態を持つ系であり、安定な一重項状態の分子は、通常全ての電子が1つの軌道に対して対を成して占有する閉殻系であると考えられるが、結合解離の途中などでは、対電子を伴う一重項開殻性の電子状態を示す。開殻の程度(開殻性)はジラジカル因子( $y$ )という、量子化学的に定義できる量で定量評価することができる。 $y$  は、0 から 1 までの値を取る量として定義され、 $y = 0$  は安定結合状態の閉殻系、 $y = 1$  は 1 つの結合が完全に解離した完全開殻系に対応する。この間の領域は中間開殻系と呼ばれる。また、 $1 - y$  は有効結合次数の定義の1つとなり、 $y$  は化学結合の不安定性を表す指標である[1]。開殻性や  $y$  も芳香族性と同様に実測量ではないが、測定可能な物理量との対応関係が知られる。特に一重項-三重項エネルギー差(S-Tギャップ、 $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$ )には  $y$  との対応関係が見られ、 $y$  の大きな系では  $|\Delta E_{ST}|$  が小さくなる傾向が知られる。

分子の開殻性は、化合物の不安定性の観点から古くから研究されてきた分野であるが、我々は、中間開殻性を示す分子系で三次非線形光学 (NLO) 物性の著しい増大が期待されることを理論的に見出し、開殻性に基づく光物性の制御原理を提案した[2]。前述の S-T ギャップも、分子の磁場応答に関係する重要なエネルギー量であり、開殻性は光・磁場応答物性との強い相関が明らかになっている。

開殻性は結合の不安定性に対応し、分子の HOMO-LUMO エネルギー差 ( $\Delta\epsilon_{HL}$ ) が小さな系では、一重項開殻性を示す傾向がある。一方、 $4n\pi$  電子を持つ反芳香族分子でも  $\Delta\epsilon_{HL}$  は小さな系が多く、両者における分子設計には共通性がある。実際、 $4n\pi$  電子系となるよう五員環と六員環を縮合させた縮環炭化水素では、開殻性を示す化合物が存在することが、理論・実験により明らかになってきた。これらの系の開殻性は、縮環様式により様々な構造を実現することで、制御することが可能である。例えば、インデンとフルオレンが縮合したインデノフルオレン (IF) は、六員環と五員環が交互に縮環した構造を持ち、考えられる 5 つの位置異性体が異なる開殻性 ( $\gamma$ ) を示すことを、以前の研究で明らかにしている[3]。よって、縮環炭化水素の構造を制御することで、分子の芳香族性や開殻性を調整し、望みの光・磁場応答物性を実現する分子設計が可能となると考えられる。

以上の観点から、本研究では開殻性と芳香族性の観点で設計した、五、六員環からなる様々な縮環炭化水素とその集合系について、構造や電子状態の変化が、光・磁場応答物性に与える影響を量子化学計算により解析し、制御因子の解明、設計指針の構築を目指して研究を行った。

## 2. ベルト状曲面縮環炭化水素の開殻性と芳香族性制御の理論設計

大環状共役分子 (Conjugated macrocycles) は、およそ 10 以上の骨格構造を構成する原子からなり、全体に共役が広がった環状化合物の総称である。ポルフィリン系のように、環状構造と非局在性に起因する特異な電子状態と機能を持つ分子が多く存在することでも知られ、新規機能材料創成の観点からも盛んに研究されている。これら特徴的な芳香族性・反芳香族性を示す系の多くは、 $\pi$  電子共役系が平面方向に広がった、平面  $\pi$  電子共役系である。一方、シクロパラフェニレン ([M]CPP) のように、ベルト状の曲面  $\pi$  電子共役系となる構造を持つ大環状共役分子の存在も知られている。

近年、伊丹らにより 12 個の六員環からなるベルト状縮環炭化水素 (カーボンナノベルト; 本稿では [6]CNB と表す) の合成が報告された[4]。[6]CNB は、最も短いカーボンナノチューブ (CNT) と考えることができる。この [6]CNB は 48 個の、一般に [M]CNB は  $8N$  個の  $\pi$  電子を持ち、環のサイズ ( $N$ ) によらず弱い半芳香族的な開殻分子であることが予想される。

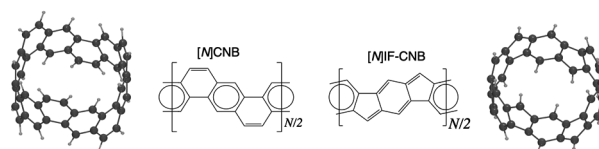


図 1. [M]CNB、[M]IF-CNB の構造

これに対し我々は以前の研究で、[6]CNB の構造をもとに、6 つずつの五員環と六員環が交互に縮環した [6]IF-CNB を理論的に設計し(図 1)、この分子が中間の開殻性を示すことを明らかにした[5]。この開殻性は、ジラジカルではなく複数の中間的な不對電子が存在する中間マルチラジカル性であること、さらに、[M]IF-CNB において  $\pi$  電子数は  $7N$  個であり、 $N=6$  のときには 42 となり、 $(4n+2)\pi$  電子に由来する芳香族的な電子構造を持つことを理論的に予測した。

一方で、 $N=8$  の [8]IF-CNB では、 $n_{\pi}=56$  ( $4n\pi$ )

となり、芳香族性に転じる。さらに、これらの系の二電子酸化状態では  $n_\pi$  が 2 個変化する。以上のことから、理論設計した [N]IF-CNB では、繰り返し数  $N$  や電荷状態に伴う芳香族性の変化 ( $4n \approx 4n+2$ ) により、電子状態や物性の著しい変化が期待される。このようなベルト状の構造に由来する規則性や物性変化の機構解明は、新規な開殻環状  $\pi$  共役分子の設計指針構築につながると期待される。そこで本研究では、[N]IF-CNB の繰り返し数 ( $N=6, 8$ )、および電荷状態の変化が、構造、芳香族性、開殻性に与える影響について、量子化学計算により検討した。

各分子系の構造最適化は、RB3LYP/6-311G\* レベルで行った。開殻性の指標であるジラジカル因子  $y_i$  ( $0 \leq y_i \leq 1$ ) は、 $i$  番目の非占有自然軌道 (LUNO +  $i$ ) の占有数により LC-UBLYP/6-31+G\* レベルで行った。芳香族性の評価には、磁場誘導電流 (MIC) 密度の計算を LC-UBLYP( $\mu=0.33$ )/6-311+G\*\* レベルで行った。

構造最適化の結果、中性状態の [6]IF-CNB では、分子が取りうる最も高い対称性である  $D_{3d}$  構造が、[8]IF-CNB では最も高い対称性である  $D_{4d}$  から少し歪んだ  $D_4$  構造が、最も安定な構造であることが分かった (表 1)。反芳香族分子では、構造の対称性を低下させ、HOMO と LUMO の縮退が解けることで系を安定化する機構が知られており、[8]IF-CNB の構造の結果はこの効果に由来するものであると考えられる。実際、各系の軌道エネルギー準位構造や MIC 密度の計算からは、[6]IF-CNB は芳香族的な、[8]IF-CNB は反芳香族的な電子構造を持つ結果が得られた。一方、[8]IF-CNB を二電子酸化した  $n_\pi = 54$  の [8]IF-CNB<sup>2+</sup> では、対称性の高い  $D_{4d}$  構造が最も安定となり (表 1)、軌道エネルギー準位構造や MIC 密度の計算結果から芳香族的な電子構造を持つ結果が得られた。また、 $y_i$  の計算から、これらの系は全て中間の開殻性かつマル

チラジカル的な性質を示す結果が得られた。

表 1. 各系の構造とジラジカル因子の結果

$N$	電荷	構造	$y_0$	$y_1$	$y_2$
6	0	$D_{3d}$	0.398	0.398	0.134
8	0	$D_4$	0.526	0.210	0.210
	+2	$D_{4d}$	0.471	0.458	0.143

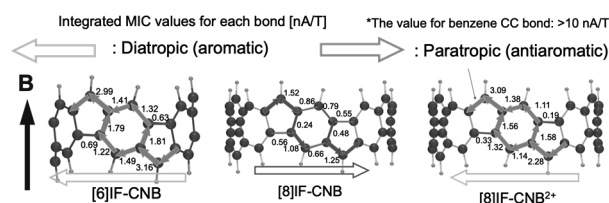


図 2. 各系の MIC 密度の計算結果

以上の結果より本系は、中間開殻性の電子構造を有すること、 $N$  や電荷状態の変化により、芳香族性や光応答物性が大きく変化することが明らかになった。これらの結果は、共役の伸長方向に端がないベルト状の幾何学的特徴と、五員環と六員環を交互に縮環させた化学構造という、本系特有の構造に由来すると考えられる。また現在、平面分子において、五員環と六員環の縮環様式が異なる様々な分子の開殻性と磁場応答物性のファインチューニングが可能であることを見出しており [6,7]、繰り返しのユニット構造を変化させた開殻ナノベルトの新規設計と新規な開殻ホスト-ゲスト化学への展開も期待できる。

### 3. 大環状平面開殻縮環炭化水素の集合系における芳香族性制御の理論設計

芳香族性は、通常 (擬) 平面  $\pi$  電子共役系の電子状態に対して考えられる非局在性の指標であるが、前述の曲面系のようにその考え方を拡張して、様々な三次元構造を持つ  $\pi$  電子共役系の分類にも適用されている。その例として、反芳香族分子の  $\pi$  積層系における、軌道相互作用による芳香族的寄与の増大は (三次元芳香族性 [8]) は、新奇な  $\pi$  電子系機能材料の創成の観点から注目を集めている。三次元芳香族性の発現

は、反芳香族ポルフィリン二量体などの実在系でも検討がなされているが[9]、その発現機構の解明には、種々の実験的、理論的指標に基づく複合的な検討が重要となる。芳香族性は系の安定性や光・磁場応答と密接な関係にあり、積層構造の形成により芳香族性が著しく変化することは、分子集積による物性変化という機能発現につながると考えられる。

テトラシクロペンタテトラフェニレン (TCPTP) は、戸部らにより合成された  $28\pi$  電子系の反芳香族分子であり、単量体では  $D_{2h}$  対称性の安定構造において弱い開殻性を示すことが明らかになっている [10]。一方結晶相においては、 $\pi$  積層化した集合体構造の形成が示唆されているが、具体的な積層構造と芳香族性との関係の詳細は未解明である。本研究では、TCPTP $\pi$  二量体モデル (図 3) の芳香族性、開殻性、光応答物性の面間距離 ( $R$ ) 依存性を、量子化学計算を用いて解析し、積層構造が電子構造や光応答物性に与える影響について議論した。

まず  $D_{4h}$  対称性の制限下で RB3LYP-D3/6-311+G\*レベルで最適化した単量体の構造をもとに、 $R = 3.4 \text{ \AA}$ 、 $\theta = 0^\circ$  として  $\pi$  二量体モデルを構築した。LC-RBLYP/6-311+G\*レベルで軌道準位を調べた結果、同じ軌道トポロジーを持つ単量体の HOMO と LUMO に由来する、2 つずつの占有、非占有軌道それぞれが縮退した準位構造が得られた。この準位構造は三次元芳香族性の発現機構として提案されたものと同種の準位構造であることが明らかになった。

次に  $\theta = 0^\circ$  で固定したまま、 $R$  を  $10 \text{ \AA}$ 、 $3.4 \text{ \AA}$ 、 $3.0 \text{ \AA}$  と変化させた場合の磁場誘導環電流の変化を調べた (図 3)。その結果、分子面間距離  $R$  が大きく離れた場合には、TCPTP 単量体の性質を反映して、反芳香族性に対応する常磁性感電流の寄与が支配的である一方、 $R$  が小さくなると芳香族性に対応する反磁性感電流の寄与が

増大し、 $3.0 \text{ \AA}$  でその寄与が逆転することが明らかになり、TCPTP 集積系における三次元芳香族性の発現を示唆する結果が得られた。これらはシクロブタジエン二量体などで示唆された軌道相互作用によることが、分子軌道の解析から明らかになった。開殻性を持つ  $\pi$  電子共役系の積層系では、不対電子の存在により、分子間に共有結合性の分子間相互作用により、 $3.0 \text{ \AA}$  程度の小さな面間距離も実験的に報告されている。このような観点から、単量体の開殻性と反芳香族性、および積層構造を制御することで、三次元芳香族性の発現を制御し、分子集積による物性変化を誘起させる機構が可能であることが、本研究の結果により示唆された。現在、実験との共同研究により、面間距離だけでなく相対配向角依存性や、積層による構造緩和の影響についても検討し、これらの影響の詳細についても解析を進めている。

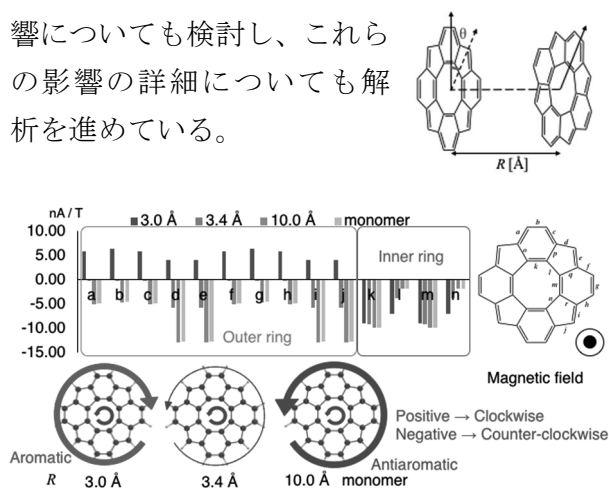


図 3. TCPTP 二量体モデルと MIC 密度の結果

#### 4. まとめ

本研究では、理論・計算化学の手法により、有機  $\pi$  共役化合物とその集合系の、「開殻性」・「芳香族性」という化学指標を通じた構造制御の設計原理の解明と、新規物性発現のための分子間相互作用の設計指針の構築を目指し、様々な構造を持つ開殻縮環炭化水素とその集合系の理論設計に取り組んだ。開殻縮環炭化水素の



単量体や集積系における幾何学的特徴、化学構造、電荷状態を変化させることで、電子の局在性/非局在性を調整し、光・磁場応答を制御することができる。電子の局在性/非局在性を、化学者、実験研究者に馴染みの深い開殻性・芳香族性の観点から捉えることで、具体的な分子設計指針の構築につなげることができると考えられる。本研究の遂行により得られた成果は、このような理論先導型の分子設計や物性制御の基礎を成すと期待される。

#### 謝辞

本研究は、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻の中野雅由教授、山根正暉氏、杉浦亮介氏、台湾国立交通大の戸部義人教授、オレゴン大学 M. M. Haley 教授、マラガ大学 J. Casado 教授との共同研究により遂行されました。本研究を援助していただきました、公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] K. Yamaguchi, In *Self-consistent field: theory and applications*, R. Carbo, M. Klobukowski M (eds), Elsevier, Amsterdam, p. 727 (1990).
- [2] M. Nakano, R. Kishi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 033001.
- [3] J. J. Dressler, Z. Zhou, J. Marshall, R. Kishi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 15363.
- [4] G. Povie et al., *Science*, **2017**, 356, 172.
- [5] M. Yamane, R. Kishi et al., *Asian J. Org. Chem.*, **2018**, 7, 2320; *Corrigendum*, **2019**, 8, 916.
- [6] J. E. Barker, J. J. Dressler, □. Cárdenas Valdivia, R. Kishi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548.
- [7] J. J. Dressler, □. Cárdenas Valdivia, R. Kishi et al., *Chem*, **2020**, in press.
- [8] C. Corminboeuf et al., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 3263.
- [9] R. Nozawa et al., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13620.

- [10] S. Nobusue et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 2090.

#### 研究成果発表

[1] R. Kishi et al., Theoretical study on molecular design of one-dimensional and macrocyclic open-shell molecular systems, The 13th Japanese-Russian Workshop on "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices", Invited Talk, □waji Yumebutai, Hyogo, Japan, November 10-13, 2019.

[2] 岸 亮平ほか, 開殻分子からなる周期系における光応答の異方性と波長分散に関する理論研究, 第 13 回分子科学討論会, ポスター, 2019 年 9 月 17-20 日

[3] 山根 正暉, 岸 亮平ほか, 五、六員環からなるカーボンナノベルト系における開殻性、芳香族性、非線形光学特性のサイズおよび酸化還元状態依存性についての理論研究, 第 13 回分子科学討論会, ポスター, 2019 年 9 月 17-20 日

[4] 杉浦 亮介, 岸 亮平ほか, 反芳香族化合物テトラシクロペンタテトラフェニレンの二量体における開殻性、芳香族性、非線形光学特性の理論研究, 第 13 回分子科学討論会, ポスター, 2019 年 9 月 17-20 日

[5] 岸 亮平ほか, 五員環含有ナノベルト系の開殻性、芳香族性および光・磁気応答物性についての理論研究, 第 17 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, ポスター, 2020 年 1 月 31 日.

[6] 杉浦 亮介, 岸 亮平ほか, テトラシクロペンタテトラフェニレン  $\pi$  二量体における芳香族性、開殻性、非線形光学特性の面間距離・角度依存性に関する理論研究, 第 17 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, ポスター, 2020 年 1 月 31 日.