

分子設計の常識を覆す高スピン有機化合物の合成

—[4n] π 電子系の軌道エネルギーを自在に操り、特異な芳香族性を基底状態で実現—

概要

京都大学大学院工学研究科 化学理工学専攻の山田 孟修士、篠塚 智仁博士、清水大貴助教、松田建児教授らの研究グループは、従来の定説では低スピン（一重項）状態が安定になると予想される Kekulé（ケクレ）型の分子構造を有する有機分子に高スピン（三重項）基底状態を実現する新しい分子設計戦略を発見しました。閉殻構造式が描ける Kekulé 型構造を有する有機分子は一般に電子が2つずつペアを組んで安定化するため、磁性を持たない低スピン（一重項）状態をとることが常識とされてきました。しかし本研究グループは、分子の構造ではなく、フロンティア軌道のエネルギーを精密に制御することでこの常識に収まらない分子を設計できることを発見しました。

この分子設計指針を見出す鍵となった分子 **α -BenD** は、分子構造からは低スピンと予測されるにもかかわらず高スピン基底状態を示します。さらに、 **α -BenD** は通常は光励起された極めて短い寿命の間しか現れない Baird（ベアード）芳香族性を基底状態で発現していることを見出しました。本成果は次世代の有機スピニエレクトロニクスや量子情報技術における革新的な材料開発に向けた、新しい高スピン分子の設計戦略を提示するものです。本研究は 2026 年 6 月 9 日、米国化学会の旗艦誌『*Journal of the American Chemical Society*』オンライン版に掲載されました。

研究のポイント

- ・ 寿命の短い「光励起状態」でしか現れないとされてきた特異な性質（Baird 芳香族性）を、基底状態で保持する新しい中性有機分子の設計と合成に成功した。合成された分子は室温でも 95%以上が三重項状態を維持する強磁性的相互作用 ($J/k_B = +320$ K) を示し、熱的にも安定であった。
- ・ 従来、有機分子を高スピン化するためには特殊な分子形状（非 Kekulé 構造）や高い対称性が必要であったが、本研究はトポロジカル電荷安定化則を用いた軌道エネルギーの精密制御という新しい設計指針を実証した。

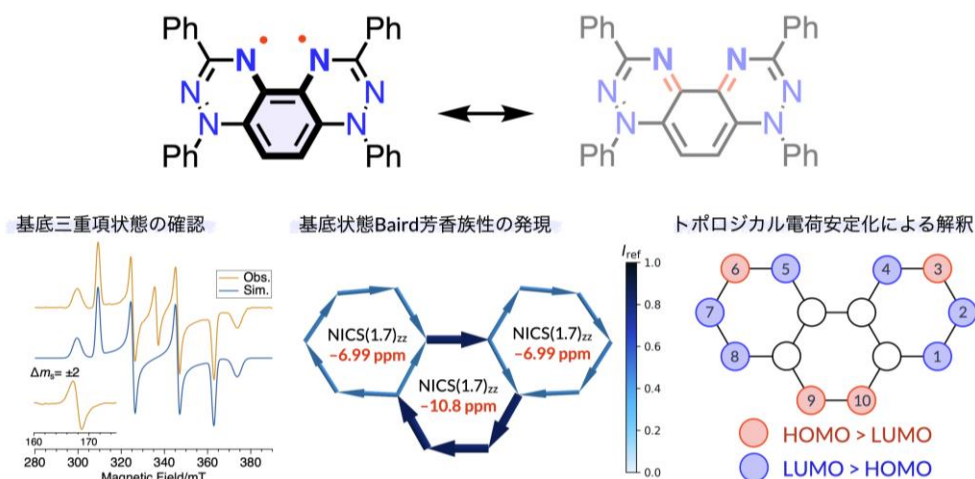
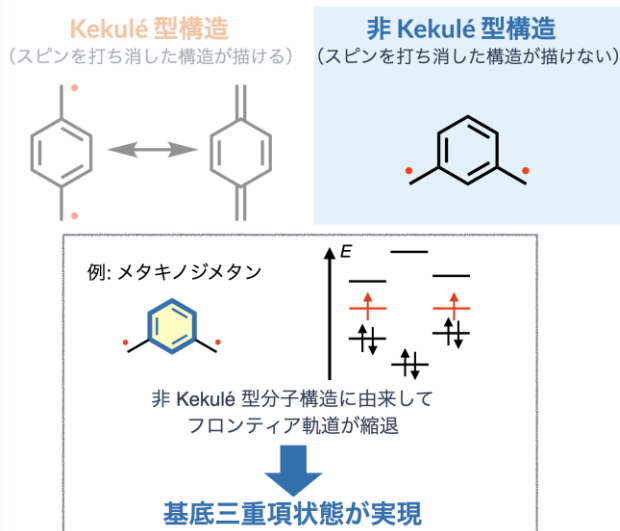


図 0. 本研究で合成された分子（上段）の本研究で明らかになったことの概要（下段）
（作成：清水大貴）

1. 背景

分子のスピン状態を制御することは次世代の有機磁性材料や、量子コンピュータの基本単位である量子ビットの開発において極めて重要な課題です。また、本研究グループが2024年に提唱した「電子スピン異性体」など、同じ分子であってもスピン状態によって性質が大きく変化することにも注目が集まっています。身の回りに溢れる様々な有機物が磁石に反応しないように、有機分子において高スピン状態はエネルギー的に不安定であり、低スピン状態をとっています。これまで高スピン有機分子を作るための戦略は、主に以下の2つに限定されてきました(図1)。

1. 非Kekulé型構造を用いる



2. 対称性の高いイオンを用いる

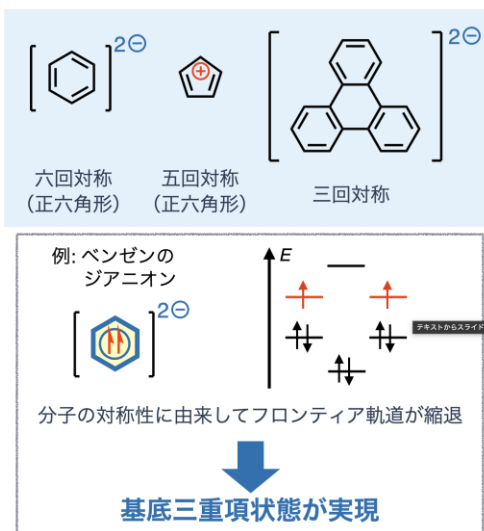


図1. これまでの基底高スピン化合物の設計指針

しかしこれらの手法は分子の構造に強い制約を課し、対称性を用いる方法はそもそも中性炭化水素には適用できないなど、設計できる分子のバリエーションが少ないという課題がありました。もし一般的なKekulé型分子に高スピン状態を取らせることができれば、探索できる物質のバリエーションは格段に広がるはずで

す。また、Kekulé型の高スピン状態は非Kekulé型分子とは異なる性質も期待できます。たとえば1972年にBairdによって提唱された芳香族性/反芳香族性がスピン状態によって逆転するBaird芳香族性の発現などが挙げられます。これまでBaird芳香族性の研究は、光を当てることによって一時的に作り出した光励起状態や高い対称性を有する多価イオン種でのみ観測される現象であり、基底状態や中性状態でこの性質を持つ分子は極めて稀でした。

2. 研究手法・成果

今回新たに開発された中性有機分子 α -BenD (図2) は、同グループで2024年に初めて合成・報告された分子 ρ -BenD の異性体にあたる分子です。 ρ -BenD はKekulé構造を持つ分子で、従来のスピン予測法に則った低スピン(一重項)基底状態を示す「普通の分子」であることが明らかになっていました。この ρ -BenD に関連した研究の中で見出された分子が α -BenD です。量子化学計算を用いた系統的な予測調査の中で、 α -BenD は一見して低スピン基底状態をとると考えられる分子構造であるにも関わらず高スピン状態が低スピン状態よりも安定であるという意外な結果が見つかりました。研究グループはこの計算予測が正しいかどうか確かめるため、実際に分子を合成しました。合成は ρ -BenD の合成と類似の反応条件を用いて達成され、純度や構造は元素分析や単結晶X線結晶構造解析により確認されました。得られた ρ -BenD を極低温(1.8 K = 約 -271 °C) で測定したところ、三重項に特徴的な磁化曲線を示し、基底状態が高スピン状態であることを明らか

にしています。さらに温度を上げていったところ、室温においても 95%以上の分子が三重項状態に留まることが分かりました。一般的に高スピン分子は不安定であることが知られていますが、***o*-BenD** は固体で 260 °Cまで安定であること、室温溶液中でも 100 時間で約 2%しか分解が見られないことも確認しました。

ここまでの調査により、***o*-BenD** が安定な高スピン状態をとることが分かりましたが、当初この結果をどのように理解すべきかが分かりませんでした。従来の Ovchinnikov 則（分子の構造からスピン状態を予測する理論）などに従えば、低スピン状態が安定になると予測されるからです。逆に、この分子の高スピン状態の起源が分かれば、Ovchinnikov 則に従わない新たな高スピン分子の設計指針が得られるはずです。

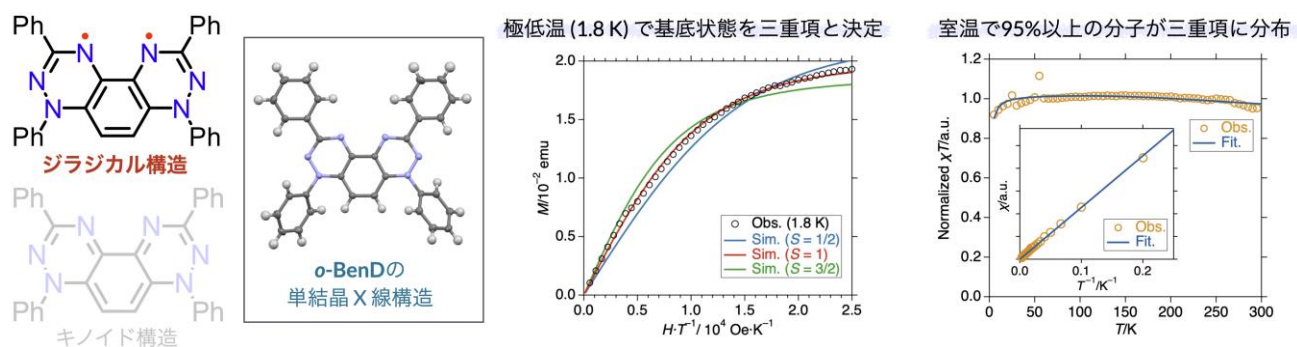


図 2. ***o*-BenD** の構造と高スピン基底状態を示すデータ

量子化学計算を用いた解析の結果、***o*-BenD** は対電子が占有する 2 つの軌道のエネルギーがほぼ等しくなる「擬縮重」と呼ばれる状態になっていることが分かりました。これは一般的に Kekulé 型分子では軌道相互作用によって対電子が占有する軌道間にエネルギー差ができることと対照的です。実際に、***o*-BenD** の同じ Kekulé 型異性体である ***p*-BenD** ではこの縮退が解けており、それにより一重項基底状態を示します。ではなぜ ***o*-BenD** ではこの擬縮退が発現したのか、ということを明らかにするために様々なモデル分子の電子状態の調査を行いました。その結果、***o*-BenD** の等電子構造であるフェナントレンジアニオン構造の軌道係数に着目し、電気陰性度の高い窒素原子を特定の位置に的確に配置する「トポロジカル電荷安定化 (TCS) 則」によって軌道エネルギーの差が縮められていることを明らかにしました (図 3)。これにより、Kekulé 型分子であっても軌道エネルギーを精密に制御することで高スピン状態を安定化できることが分かりました。

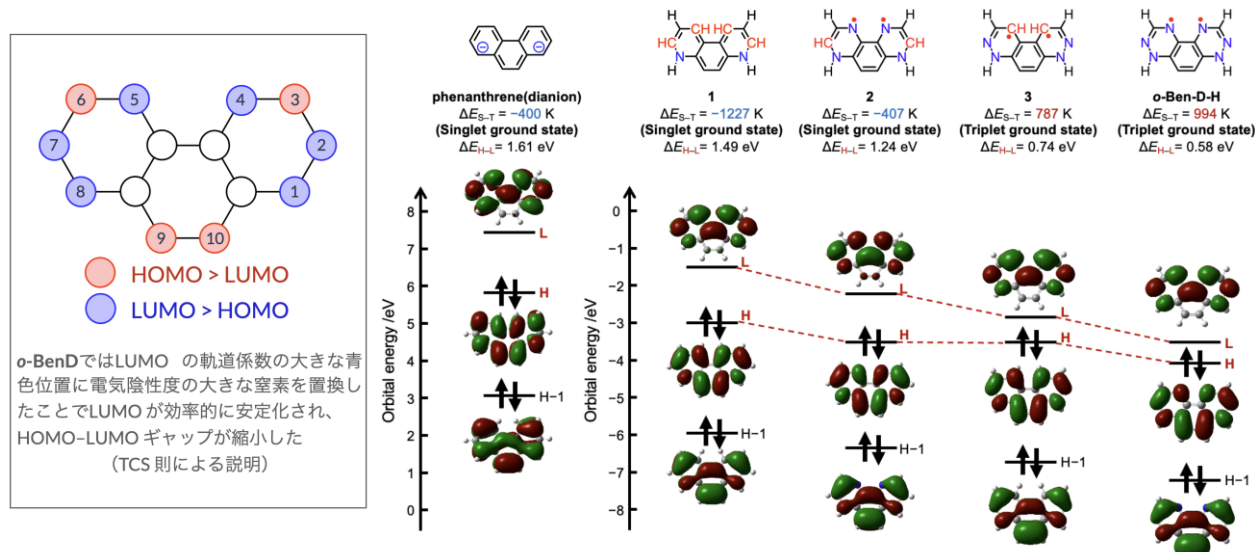


図 3. ***o*-BenD** およびモデル化合物 1-3 の軌道エネルギー図 (閉殻極限での計算結果)。

枠内青色で示した位置に窒素原子を導入するにつれ、軌道エネルギーが縮退していくことが分かる。

さて、ここまでの解析により ***o*-BenD** が高スピン基底状態をとる理由が「フェナントレンジアニオンの軌道エネルギーが窒素原子の導入によって精密に制御されたため」ということが分かりました。ここで「フェナントレンジアニオン」についての先行研究を調べてみると、すでに基底状態が低スピンであること、そして 16π 共役系に基づいた磁氣的・エネルギー的な Hückel 反芳香族性が発現することが報告されていました。そこで、X 線を用いた分子構造の解析や、量子化学計算による磁氣的環電流効果の解析を行いました。その結果、***o*-BenD** では結合長の平均化と反強磁性環電流効果の発現が確認され、構造的・磁氣的に芳香族性を示していることが判明しました (図4)。これは一重項/三重項というスピン状態の変化に伴って反芳香族性/芳香族性が逆転するという Baird らの予測が、中性有機分子の基底状態で実現されていることを明らかにしました。

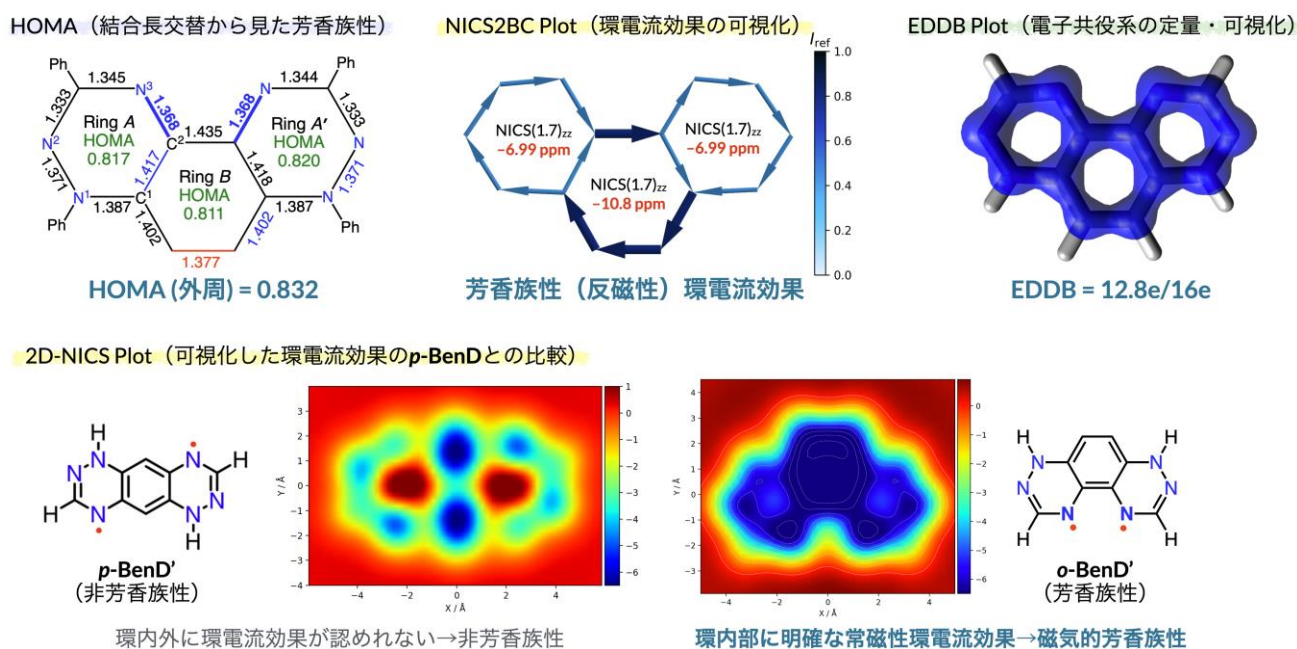


図4. ***o*-BenD** の構造的・磁氣的な芳香族性を示すデータ

3. 波及効果、今後の予定

これまで「高スピン状態にはなり得ない」と考えられてきた Kekulé 型分子群が、そのような化学構造に囚われずにフロンティア軌道を精密に制御するというシンプルな戦略によって、高スピン化合物の候補材料へと生まれ変わることが分かりました。これは、磁性材料やエレクトロニクス、量子情報科学など幅広い分野で有機物の探索可能範囲を大きく広げるものだと考えています。今後は今回見つかった分子設計指針に従った高スピン種の探索を進めるほか、これまで光励起状態で1秒と存在できなかった Baird 芳香族状態を安定に示す分子が得られたため、その特異な電子構造に由来する物性や機能などを解明・開拓していきたいと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて実施されました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B) JP23K26641
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」 JP20H05866, JP20H05868
- ・ JST 創発的研究支援事業 (FOREST) JPMJFR2427
- ・ 文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) JPMXP1223MS1077

<用語解説>

ジラジカル

分子内に不対電子（ペアを作っていない電子）を2つ持つ分子の総称。反応性が高く不安定なものが多いが、適切な分子設計により本研究のように安定に取り扱うことが可能になる。

三重項状態

2つの不対電子のスピンの向きが平行（同じ向き）に揃った状態のこと。本研究の分子はこの状態がエネルギー的に最も低い「基底状態」となっている。

Baird（ベアード）芳香族性

1972年に提唱された環状共役系の性質。通常の環状共役系は $[4n+2]$ 個の π 電子を持つ系が一重項状態で安定化する（Hückel則）が、三重項状態においては $[4n]$ 個の π 電子を持つ系が安定化され、結合長の平均化や環電流といった芳香族の性質を示すという概念。

トポロジカル電荷安定化（TCS）

分子軌道の係数（電子密度や部分電荷の偏り）が大きい位置に電気陰性度の高い原子を導入することで、その軌道エネルギーを選択的に安定化させる法則。本研究ではHOMOとLUMOのエネルギー差を縮小させるために利用された。

<研究者のコメント>

私たちが研究している「構造有機化学」という分野では、分子の構造と性質の関係（構造-物性相関）を解き明かしながら、様々な性質や機能をもった分子を生み出してきました。その「性質」の中にはスピン状態も含まれ、分子のスピン状態を構造から予測・制御する方法も確立されたと考えていました。しかし今回私たちが報告した分子 **α -BenD** は、その構造式をどこからどう見ても三重項だと捉えることはできません。そのため、計算（コンピュータ）も実験（分子）も「 **α -BenD** は高スピン分子だ」と言っているのに、それを生み出した私たち人間だけがどうしてそうなったかうまく説明できない状況が数ヶ月続きました。この偶然で貴重な発見から上記で説明したような一般性の高い、シンプルな説明を導けたことで、分子への理解が深まったと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：“Manifestation of Ground-State Baird Aromaticity in a Neutral Hexaazaphenanthrene Derivative with a Topologically Unanticipated Triplet Ground State”

（分子構造からは予測できない高スピン基底状態を示すヘキサアザフェナントレンにおける基底状態 Baird 芳香族性の発現）

著者：Takeru Yamada, Tomohito Shinozuka, Daiki Shimizu,* and Kenji Matsuda*

掲載誌：Journal of the American Chemical Society (DOI: 10.1021/jacs.6c05109)