

平成 21 年 5 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550039
 研究課題名（和文） アセチレンを介して結合したマルチフェナレニル化合物の合成と電子構造解明
 研究課題名（英文） Synthesis and Electronic Structure Elucidation of Multi-Phenalenyl Compounds linked by acetylene
 研究代表者
 久保 孝史（KUBO TAKASHI）
 大阪大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：60324745

研究成果の概要：

一般に反応活性中間体として扱われている一重項ビラジカル種を、不對電子非局在化能の高いフェナレニル骨格を利用して熱力学的に安定化させ結晶として単離し、固体物性すなわち分子集合状態の物性を明らかにした。精査の結果、一重項ビラジカルは分子内と分子間で不對電子間相互作用を共存させる、という従来にはない概念を見出した。得られた化合物は両性 FET 特性を示し、また大きな二光子吸収断面積を有するなど、一重項ビラジカル種の優れた機能も明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,100,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：強相関電子系、磁性、光物性、有機導体、フェナレニル

1. 研究開始当初の背景

近年一重項ビラジカルの化学は、合成、物性、理論の各方面から多大な注目を集めており、活発な議論が行われている。一重項ビラジカルは、閉殻構造を有しながらラジカルの性質も持ち合わせているため、閉殻化合物と開殻化合物の中間的な性質を有していると予想される。しかし従来の研究では、一重項ビラジカルはその反応性の高さから、低温マトリックス中で観測されるに留まるものがほとんどであった。申請者は最近、一重項ビラジカルに熱力学的な安定化を施し、さらに

分子間に不對電子の相互作用が生まれる分子設計を行うことで、分子内と分子間の相互作用が共存する一重項ビラジカルを安定に単離することに成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6474 及び *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564)。申請者が開発に成功した安定一重項ビラジカル[1]は、フェナレニルの電子構造的特徴を最大限活かすことで、空気中でも安定な結晶として単離された。[1]は単成分炭化水素分子としては最高の電導度を示したが、その理由は分子内と分子間の相互作用の共存により、 π 共役が固体内で

無限に広がった無限 π 共役系が形成されたためである。無限 π 共役系の形成は、HOMO-LUMO 遷移が固体中で大幅に長波長シフトすることからも伺える。このように、一重項ビラジカルの持つ特異な電子構造が、固体物性にユニークな性質を与えることが、我々の手により明らかになりつつある。

2. 研究の目的

申請者は二つのフェナレニル環を適切な共役系で接続することで、ラジカルの性質を保ったまま閉殻化させ、空気中でも安定に取り扱える一重項ビラジカルを用いて無限 π 共役系の構築を行うことに成功している。この分子設計を積極的に生かし、新たな一重項ビラジカル、さらには一重項マルチラジカル化合物の合成に挑み、単分子の物性、および分子集合体の性質について明らかにしていく。一重項マルチラジカル系という新たな物質群を創出し、それを用いた特異な非局在電子系を構築することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

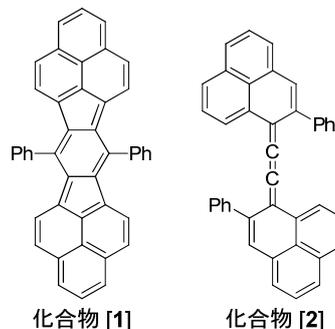
複数のフェナレニル環を結ぶユニットとして、導入が容易なアセチレンに注目した。フェナレニルラジカルをアセチレンで連結した新規分子を複数個設計し、実際に合成を行うことを計画した。合成後は、単結晶 X 線構造解析、電子スペクトル、ESR、CV、IR、Raman などの測定装置を用いて、分子構造および電子構造を精査する。得られた測定結果は量子化学計算を活用して解釈を行う。合成および物性測定を通じて、一重項マルチラジカルの特徴を明らかにしていく。

4. 研究成果

(1) 2007 年度

フェナレニルを基盤とする一重項ビラジカル種に関し、アセチレンをリンカーとして用いた新規分子[2]の合成、ならびに縮合多環型分子[1]の二光子吸収および FET 特性を調べた。まず、アセチレンをリンカーとして用いた分子[2]は、市販化合物から 8 段階で新規に合成した。量子化学計算によりビラジカル性が 1.4% である分子は、一電子酸化状態においてオンサイトクーロン反発が小さいことがわかり、その結晶は室温で金属的な挙動を示した。この結果により、一重項ビラジカル種の一電子酸化状態は、導電性物質のすぐれた構成成分となることが明らかとなった。一方、縮合多環型一重項ビラジカル分子[1]に関しては、その機能性を引き出すため、二光子吸収測定や FET 測定を行った。一重項ビラジカルの電子構造は、弱い π 結合性を有しているため電子雲が変形しやすく、すぐれた非線形光学応答を示すことが理論的に予測されていた。今回、二光子吸収を測

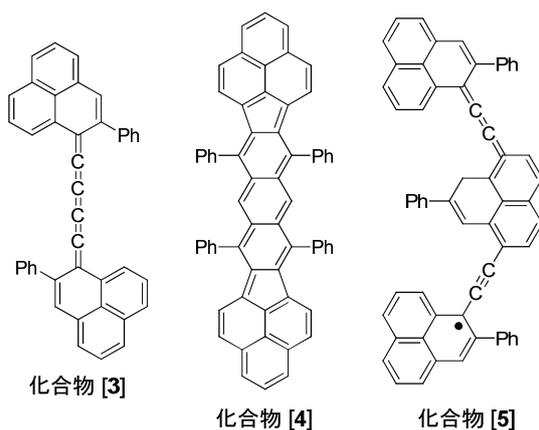
定することで、一重項ビラジカル種が巨大な二光子吸収断面積を有していることを実験的に明らかにした。現在、我々が開発した分子は、単成分炭化水素の中ではもっとも大きな二光子吸収断面積を有している。また、一重項ビラジカル種の特徴の一つである分子間の不對電子間相互作用を利用し、電子やホールが移動しやすい条件を作り出すことで、両性 FET デバイスとして振舞うことを実験的に明らかにした。



(2) 2008 年度

フェナレニルを基盤とする一重項ビラジカル種に関し、アセチレンをリンカーとして用いた新規分子[3]ならびに縮合多環型新規分子[4]をそれぞれ合成し、結晶構造解析や分光学的測定、ならびに電気化学的測定を用いて、非局在型一重項ビラジカル種の不對電子間相互作用に関する知見を得た。化合物[3]はビラジカル性が 1.7% と小さいにもかかわらず、結晶中で不對電子の分子間相互作用が認められ、温度とともにそれが徐々に増加することが結晶構造解析で明らかになった。この結果は、分子内と分子間で共存する不對電子間相互作用は、温度という外部因子でその割合が徐々に変化することを示唆するものである。また化合物[4]はビラジカル性が 6.8% と非常に大きいことから、非常に強い不對電子の分子間相互作用が働き、最長吸収波長の遷移方向が分子間方向に向くという現象が確認された。すなわち化合物[4]は閉殻構造が書けるにもかかわらず、分子集合状態では不對電子間相互作用は分子内よりも分子間の方が大きいことがわかった。一方、フェナレニルを 1 分子内に 3 つ含む、二重項トリラジカル種[5]の合成にも着手した。化合物[5]は、これまでに確立してきた一重項ビラジカルの化学をマルチラジカルの化学へと拡大するものであり、骨格の新規性ならびに概念の新規性がともに大きい。多段階合成により化合物[5]の合成に最近成功し、ESR による検出にも成功した。今後は結晶単離を目指し、固体物性への展開をはかる。

以上、フェナレニルを基盤とするビラジカル、ならびにマルチラジカル分子の合成の物性評価を通じて、分子内の不對電子間相互作用が中程度の化学の確立を行った。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

1. Tetrahedral Oligothiophenes; Synthesis, X-ray Analysis, and Optoelectronic Properties of Highly Symmetrical, 3D-Branched Oligothiophenes. Matsumoto, K.; Tanaka, T.; Kugo, S.; Inagaki, T.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kawase, T.; Kubo, T. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 2024–2032.
2. Theoretical study of third-order nonlinear optical properties in square nanographenes with open-shell singlet ground states. Nakano, M.; Nagai, H.; Fukui, H.; Yoneda, K.; Kishi, R.; Takahashi, H.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 120–125.
3. Electronic structure of 2,5,8-tri-*tert*-butylphenalenyl radical studied by He(I) photoelectron spectroscopy. Kubota, M.; Kobayashi, T.; Kubo, T.; Nakasuji, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2008**, *165*, 11–14.
4. Theoretical Study on Second Hyperpolarizabilities of Singlet Diradical Square Planar Nickel Complexes Involving o-Semiquinonato Type Ligands. Fukui, H.; Kishi, R.; Minami, T.; Nagai, H.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Nakano, M.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8423–8429.
5. Intermolecular interaction effects on the second hyperpolarizability of open-shell singlet diphenalenyl radical dimer. Nakano, M.; Takebe, A.; Kishi, R.; Fukui, H.; Minami, T.; Kubota, K.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 97–104.
6. Theoretical study on the second hyperpolarizability of open-shell singlet one-dimensional systems with a charged defect. Takebe, A., Nakano, M., Kishi, R., Nate, M., Takahashi, H., Kubo, T., Kamada, K., Ohta, K., Champagne, B., Botek, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*, 111–115.
7. Finite-Field Spin-Flip Configuration Interaction Calculation of the Second Hyperpolarizabilities of Singlet Diradical Systems. Kishi, R.; Nakano, M.; Ohta, S.; Takebe, A.; Nate, M.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. *J. Chem. Theor. Comp.* **2007**, *3*, 1699–1707.
8. Second Hyperpolarizabilities of Singlet Polycyclic Diphenalenyl Radicals: Effects of the Nature of the Central Heterocyclic Ring and Substitution to Diphenalenyl Rings. Nakano, M.; Nakagawa, N.; Kishi, R.; Ohta, S.; Nate, M.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*(37), 9102–9110.
9. Relationship between Third-Order Nonlinear Optical Properties and Magnetic Interactions in Open-Shell Systems: A New Paradigm for Nonlinear Optics. Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Botek, E.; Champagne, B. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001-1–4
10. First and second hyperpolarizabilities of donor–acceptor disubstituted diphenalenyl radical systems. Nakano, M.; Ohta, S.; Tokushima, K.; Kishi, R.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, B.; Takahashi, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 95–101.
11. [12] Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Narrow Bandgap Semiconductor with Balanced Hole and Electron Mobilities. Chikamatsu, M.; Mikami, T.; Chisaka, J.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 043506
12. Syntheses and Characterizations of Acetylene-Linked Bisphenalenyl and Metallic-like Behavior in Its Charge Transfer Complex. Kubo, T.; Goto, Y.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Fuyuhiko, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Chem Asian J.* **2007**, *2*, 1370–1379.
13. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities of Phenalenyl Radical Systems Involving Acetylene and Vinylene Linkers: Diradical Character and Spin Multiplicity Dependences. Ohta, S.; Nakano, M.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakagawa, N.; Champagne, B.; Botek, E.;

- Takebe, A.; Umezaki, S.-y.; Nate, M.; Takahashi, H.; Furukawa, S.-i.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*(18), 3633–3641.
14. A New Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex [Ni(Hpydt)₂]TNAP; Synthesis, Structure and Electrical Conductivity. Shibahara, S.; Kitagawa, H.; Kubo, T.; Nakasuji, K. *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 860-862.
15. Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons. Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, M.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S.; Takahashi, H.; Nakano, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544–3546.
16. Syntheses and Unusual Segregated-Alternated Hybrid Stacking Structure of Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complexes Composed of Bis[2,3-pyridinedithiolate]Metal Complexes. Shibahara, S.; Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Kubo, T.; Nakasuji, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1162–1170.

[学会発表] (計 8 件)

※研究代表者口頭発表のみ

- 久保孝史, 非局在型一重項ビラジカルにおける不對電子間相互作用の実験的考察, 分子研研究会「ビラジカル化学とその展望」, 2009年3月5日~6日, 分子研(招待講演)
- Takashi KUBO, Theoretical and experimental studies on anti-ferromagnetic (open-shell singlet) ground state of polycyclic aromatic hydrocarbons. Okazaki Conference 2009, February 21–23, 2009, Okazaki Japan. (招待講演)
- 久保孝史, ビスフェナレニル型一重項ビラジカル種の電子構造, 第2回分子科学討論会, 2008年9月24~27日, 福岡国際会議場
- 久保孝史, ベンゼン環からグラフェンエッジ(ラジカル)状態を作る, 日本物理学会 2008年秋季, 2008年9月20日~23日, 岩手大学(依頼講演)
- 久保孝史, 電子およびプロトンの非局在性を活かしたパイ共役系有機分子の化学, 第40回構造有機化学若手の会 夏の学校, 2008年8月6日~8日, 足和田ホテル(招待講演)
- Takashi KUBO, Singlet biradical hydrocarbons based on bisphenalenyl: Syntheses and physical properties associated with biradical character, 1st Russian–Japanese Workshop “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, une 30 – July 2,

2007, Novosibirsk, Russia

- Takashi KUBO, Isolable Singlet Biradicals Based on Bisphenalenyl: Intra- and Inter-molecular Spin–Spin Interaction, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 22 – 27 July, 2007, Awaji Island, Japan
- Takashi KUBO, Singlet Biradical Hydrocarbons Based on Bisphenalenyl: Molecular Designs, Syntheses, and Functional Properties, 4th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, September 22–27, 2007, Narita, Japan (招待講演)

[図書] (計 1 件)

久保孝史(共著)、大垣一成・江頭靖幸・渡會仁・松村道雄・中辻啓二 編著、大阪大学出版会、みず学への誘い、2008年、pp 62–77.

[その他]

研究内容に関する HP の URL:

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/Start.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 孝史

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60324745

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者