

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05459

研究課題名(和文) 非局在系開殻分子を鍵とする多次元分子ネットワークの構築

研究課題名(英文) Development of Sigma-delocalized Molecules with Charge Transport Properties and Elucidation of Their Electronic Properties

研究代表者

古川 俊輔 (Furukawa, Shunsuke)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：70625590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、「非局在系分子」を開殻構造の新たな担い手とし、その分子結晶中の分子間相互作用を明らかにし、これらの磁気特性および導電性を評価することを目的とするものである。本研究の成果として、非局在系分子を合成するための合成手法を開発することに成功した。この手法をもとにいくつかの類縁体を合成した。これらの結果を、査読付き論文(2報)として報告した。これらの分子を原料とし、開殻構造をもつ化学種へと変換する検討を行ったが、目的とする化学種は得られなかった。この理由として、化学種の電子準位が原因であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来までの有機分子における開殻構造の担い手は、共役化合物が主たる分子群であり、磁性や導電性といった物性発現の根源となっていた。この根源、つまり分子の電子系の成り立ちが異なる化学種で開殻構造が実現できれば、その物性自体も変化することになる。この候補化合物として非局在分子を提案し、その合成手法を確立できたことは学術的に意義深い。また、この分子系をもとに開殻電子系を構築する手法を模索することは、有機材料の物性に直結し、ものづくりの根幹を成すものである。

研究成果の概要(英文)：This study aims to investigate " $\sigma$ -delocalized molecules" as new units of open-shell structures, elucidate intermolecular interactions within their molecular crystals, and evaluate their magnetic properties and conductivities. As a result of this research, we successfully developed a synthetic method to synthesize the  $\sigma$ -delocalized molecules. Using this method, we synthesized several analogues. The findings have been reported in two peer-reviewed papers. Although we explored the conversion of these molecules into the species with open-shell structures, we did not achieve the target species. We identified the electronic levels of the chemical species as the reason for this outcome.

研究分野：物理有機化学

キーワード：非局在分子 有機半導体 有機磁性体 ハロアレン

様式 C-19、F-19-1 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

有機開殻分子は、これまで有機磁性体や有機導電体などの構成ユニットとして欠かせない研究対象とされてきた。その主たる鍵分子は「 $\pi$ 共役分子」であり、これらの分子群の電子状態や分子間相互作用を試行錯誤することで、有機強磁性、有機超伝導といった興味深い物性を見出してきた。これまで中心的な役割を果たしてきた $\pi$ 共役分子の特徴は、分子の形状とフロンティア軌道を共役骨格を拡張することで、1, 2次元的に広げることができることである(図1)。しかし、裏を返せばこれらの分子群は棒状やシート状に分子形状/フロンティア軌道を広げることができるが、3次元的に拡張するのがとても苦手な分子の集まりだと言える。このような制約を受けた分子の固体中でのパッキング構造もまた平面上に広がった $\pi$ 共役軌道に制限され、多次元的に広がった有意な分子間相互作用(交換積分)を構築するのが困難にしている。

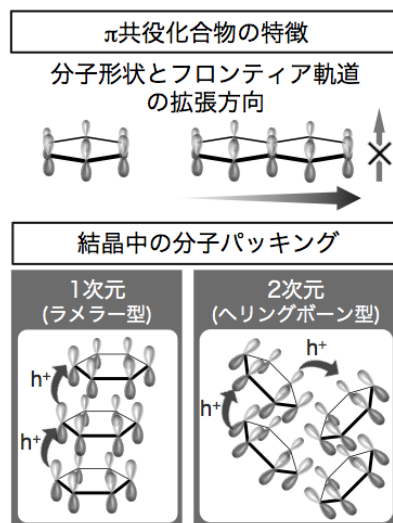


図1.  $\pi$ 共役分子の特徴と分子パッキング

本研究の問いは、「これまで開殻構造の担い手とされてきた $\pi$ 共役分子に完全依存せず、新しい何かで3次元的に広がったフロンティア軌道と分子間相互作用を誘起できるか」である。古くから研究されている有機強磁性体/超伝導体であるが、その転移温度は極低温に留まっており、より高い転移温度の実現には3次元的な磁氣的/電子的相互作用が必須であることが理論的に明らかになっている(Mermin, N. D.; Wagner, H. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 1133.)。このような物性発現の観点からも、ボトルネックとなっている分子設計そのものを見直した新たな一手が必要だと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、「 $\sigma$ 非局在系分子」を開殻構造の新たな担い手とし、その分子結晶中の分子間相互作用を明らかにし、これらの磁気特性および導電性を評価することである。 $\sigma$ 非局在系分子の代表例であるヘキサヨードベンゼン(1)は、ベンゼン環の周縁部に置換したヨウ素原子の孤立電子対が相互作用することで、 $\sigma$ 対称性の環状非局在軌道を形成する(図2左)。また、この分子は結晶構造中で複数のハロゲン間相互作用により3次元ネットワーク構造を形成することが知られている(*Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o910.)。本研究では、この多置換ヨードアレーンを $\sigma$ 非局在系ユニットとして活用することで、大きく分けて2つの分子群「 $\sigma$ 非局在系分子」および「 $\sigma$ - $\pi$ 混合共役系分子」を新たに合成し(図2右)、これらの開殻種の結晶構造を明らかにしつつ、新たな物性発現を模索する。

本研究の最大の特徴は、標的分子群の分子形状とフロンティア軌道を非平面的に拡張できることにある。特に、 $\sigma$ - $\pi$ 混合共役系分子の分子拡張性は高い。これらの分子では、 $\pi$ 共役ユニットと $\sigma$ 共役ユニットが直交することで、それぞれの共役ユニットが共平面に位置し、立体的に広がったフロンティア軌道を形成する。3次元方向に広がった分子軌道は、結晶中のいかなる分子配向においても、有効な軌道間相互作用を発現することが期待できる。

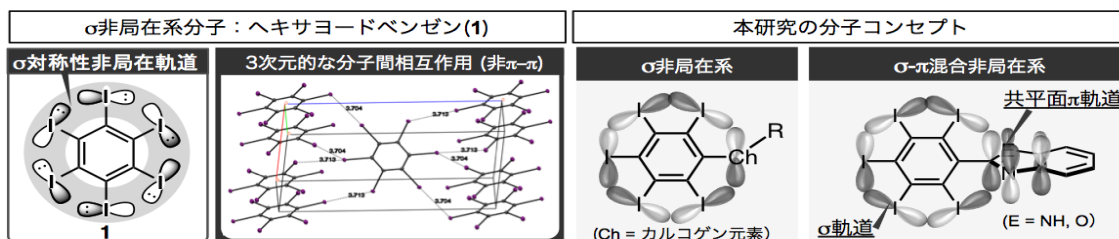


図2. ヘキサヨードベンゼン1の特徴(左)と本研究の分子コンセプト(右)

### 3. 研究の方法

本研究の研究方法は、「目的分子の合成法の確立」と「物性調査」の二段階に大別される。

#### ○ 目的分子の合成法

$\sigma$ 非局在系分子の代表格であるヘキサヨードベンゼン **1** は、分子骨格に官能基変換の起点が少なく、電子状態・パッキング構造への摂動を与える余地が少ないという問題点がある。また、**1** は有機溶媒に極めて難溶なため、後で述べる開殻種の発生や単結晶作製の工程で困難が予想される。そこで、ここでの標的分子としてカルコゲン置換基を有するペンタヨードベンゼン **2-4** を設定した (図 3)。これらの分子は、カルコゲン原子とヨウ素原子の孤立電子対が相互作用するため、環状 $\sigma$ 非局在軌道を損なうことなくパッキング構造・溶解度を制御可能な置換基 **R** を導入できる。また、カルコゲン原子の原子半径を変更することで孤立電子間の相互作用の強弱を調整できるので、フロンティア軌道のエネルギー準位を変化させることができる。これらの分子の合成は、金属触媒を用いた置換基

導入法では活性な C-I 結合が切断され複雑化が予想されるため、フルオロペンタヨードベンゼン **5** と対応するカルコゲナート (R-Ch) との位置選択的  $S_NAr$  反応によって合成する。

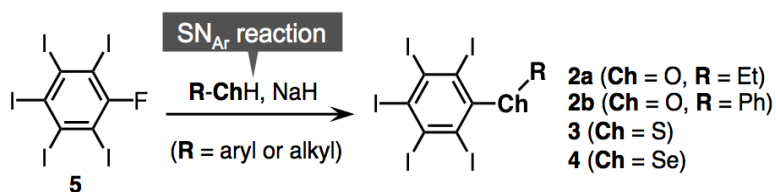


図 3. 標的中性分子 **2-4** の分子構造とその合成戦略

#### ○ 物性調査

当該分子群を開殻構造に化学変換し、その分子配列を明らかにする。磁性および導電性キャリアの担い手として、 $\sigma$ 非局在分子のラジカルカチオン種を合成し、X 線単結晶構造解析により分子配列を明らかにする。具体的な手法としては 2 通りあり、1 つ目は酸化剤を用いた標準的な化学酸化を行った後、溶液濃縮法などによる再結晶化により単結晶を得る方法である。2 つ目は、当該中性分子の電解酸化法を用いる。この手法では、ラジカルカチオン種の発生と単結晶化が同時に行えることに加え、電解質に用いる塩を変更することで種々の対アニオンを包含した単結晶が作成可能となる。このように作成した分子結晶の磁気特性・導電性を評価する。磁性特性の評価は、得られた結晶の磁化率の温度依存性を SQUID を用いて測定した後、実測データを理論式でフィッティングすることで磁氣的相互作用を定量化する。電気伝導度特性に関しては、得られた単結晶の電流-電圧特性を取得するとともに、その温度依存性も評価する。

### 4. 研究成果

本研究の成果として、 $\sigma$ 非局在系分子を合成するための新規合成手法を開発することに成功した。この手法を基にいくつかの類縁体を合成し、これらの結果を査読付き論文 (2 報) として報告した<sup>1,2</sup>。以下に詳細を述べる。

目的分子を合成するための合成戦略を示す。目的分子のようなカルコゲニル基を有する多置換ヨードベンゼン誘導体は、有機水銀化合物を反応中間体としたヨウ素化で合成できることが報告されている (図 4a)。しかし、この前例が唯一の方法で、その他の誘導体の合成法は知られていない。有機合成において反応活性な炭素-ヨウ素結合を維持したまま、他の官能基を導入す

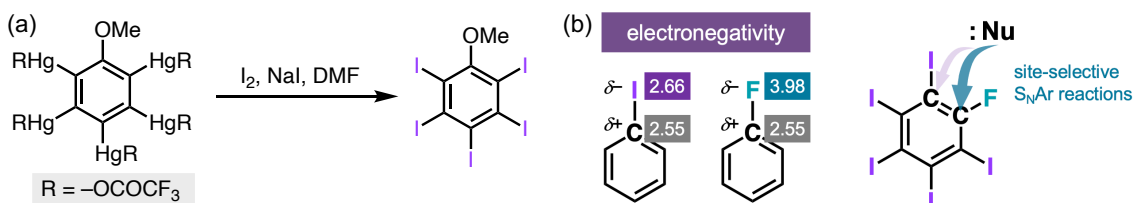


図 4. (a) 多置換ヨードベンゼン合成の前例, (b) ハロアレーンの分極と  $S_NAr$  反応.

る手法として、ハロゲン原子の電気陰性度に着目した(図 4b)。フルオロペンタヨードベンゼン **5** のフッ素原子とヨウ素原子の電気陰性度の違いを活用し、位置選択的  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  反応によって目的物を合成する。

目的分子であるアルコキシ誘導体 **2** を、位置選択的  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  反応によって合成した(図 5a)。原料 **5** に対応するアルコールおよび水素化ナトリウムを作用させることで、エトキシ体 **2a** (46%)、フェノキシ体 **2b** (26%)、イソプロポキシ体 (13%)、およびメトキシ体 (32%)をそれぞれ得た。

アルコキシ体 **2** の分子構造を実験科学的に明らかし、その分子軌道が $\sigma$ 対称性非局在軌道であることを理論化学的に明らかにした。アルコキシ体 **2** の分子構造は、単結晶 X 線構造解析により決定した。この構造を基に **2d** の分子軌道を DFT 計算より求めたところ、その HOMO は 5 つのヨウ素原子と 1 つの酸素原子からなる環状の $\sigma$ 対称性非局在軌道を形成していた(図 5b)。

本研究で開発した位置選択的  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  反応を利用し、 $\sigma$ および $\pi$ 対称性軌道が非局在化した「 $\sigma+\pi$  混合非局在分子」を合成した。化合物 **5** を原料とし、これに 1,2,3-ベンゾトリアゾールおよび水素化ナトリウムを作用させたところ、目的とするペンタヨードフェニルベンゾトリアゾール **6** を得た(図 5c)。また、出発原料を 1,4-ジフルオロ-2,3,5,6-テトラヨードベンゼン(**7**)とすることで、対応する二置換体 **8** を 2 種の異性体として得た(図 5d)。化合物 *syn-8* の HOMO を DFT 計算により求めたところ、テトラヨードフェニル基のヨウ素原子由来の $\sigma$ 対称性軌道とトリアゾール環の $\pi$ 軌道が混成し、3 次元的に分子軌道が非局在化していることが明らかになった(図 5b)。このような分子軌道は、電荷輸送性物質や磁性材料に要求される 3 次元的な分子間相互作用を誘起する分子設計として新たな指針を与えるものである。

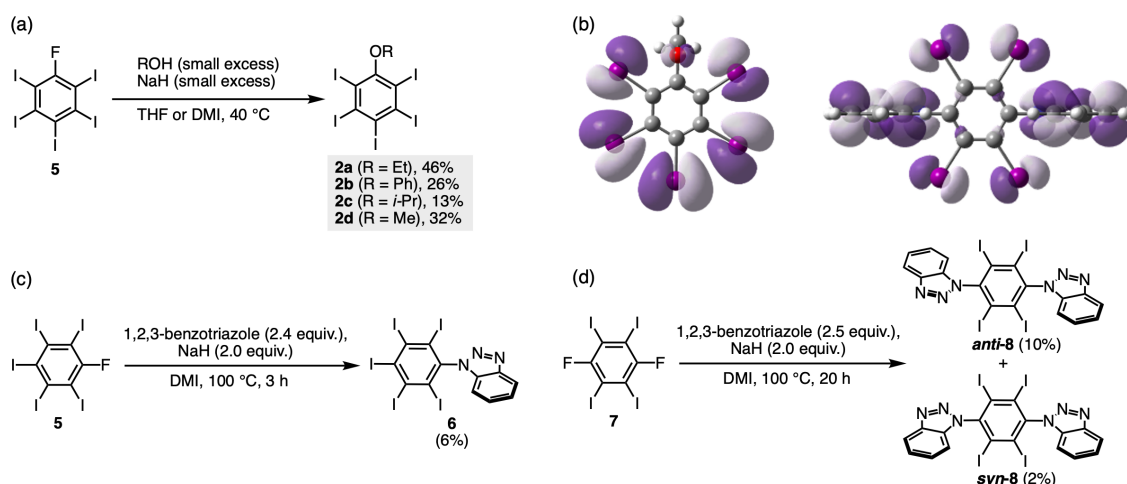


図 5. (a) 位置選択的  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  反応による目的物 **2a** の合成, (b) DFT 計算で求めた化合物 **2d** および *syn-8* の HOMO, (c) 化合物 **6** の合成, および(d) 化合物 **8** の合成.

合成で得られた $\sigma$ 非局在系分子群を一電子酸化することで、開殻系分子へと変換する検討を行った。1つ目の手法は「電解酸化法」で、この手法は開殻分子を合成すると同時に、構造解析に必須な単結晶を得ることが強みである。しかし、化合物の酸化電位が従来分子を比較して低く、対応する一電子酸化体(開殻分子)を得るに至らなかった。別法として、「化学酸化法」による開殻分子の検討も行ったが対応する一電子酸化体は得られなかった。電気化学測定より、前駆体の酸化電位と酸化剤の酸化力の不一致が原因であることを明らかにした。

#### 【報告論文】

1. Takada, Y.; Minoura, M.; Furukawa, S.; Saito, M. *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad040.
2. Takada, Y.; Furukawa, S.; Saito, M. *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upae32.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takada Yuki, Minoura Mao, Furukawa Shunsuke, Saito Masaichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of O- and N-substituted pentaiodobenzenes bearing $\pi$ -symmetric delocalized orbitals using site-selective nucleophilic aromatic substitution reactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 upad040
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/chemle/upad040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takada Yuki, Furukawa Shunsuke, Saito Masaichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of a highly iodinated biphenyl with extension of $\pi$ -delocalization	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 upae032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/chemle/upae032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masaichi Saito, Takumi Suzuki, Koki Takahashi, Saya Seko, Shunsuke Furukawa, Kazuya Ishimura	4. 巻 52
2. 論文標題 $\pi$ -Delocalization between Non-bonded Selenium Atoms on Multiply Se-substituted Benzenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 97-99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220489	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shintaro Fujii, Madoka Iwane, Shunsuke Furukawa, Tomofumi Tada, Tomoaki Nishino, Masaichi Saito, Manabu Kiguchi	4. 巻 124
2. 論文標題 Hybrid Molecular Junctions Using Au-S and Au- $\pi$ Bindings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9261 ~ 9268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Masaichi, Hamada Jumpei, Furukawa Shunsuke, Hada Masahiko, Libor Dostl, Ales Ruzicka	4. 巻 39
2. 論文標題 Transition-Metal Capping to Suppress Back-Donation to Enhance Donor Ability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4191 ~ 4194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Furukawa Shunsuke, Wu Jianyun, Koyama Masaya, Hayashi Keisuke, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Saito Masaichi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Ferroelectric columnar assemblies from the bowl-to-bowl inversion of aromatic cores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21019-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 和田一樹・工藤俊輔・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 スタンナシクロペンタジエニリデンと小分子との反応
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬古紗弥・壬生颯史・箕浦真生・波田雅彦・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 テルル六置換ベンゼンの合成とその反応性および物性の解明
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中泰地・川口倫子・石村和也・箕浦真生・長嶋宏樹・古川俊輔・谷口弘三・斎藤雅一
2. 発表標題 ナフタレン周縁部に広がる 対称性軌道に非局在化するジラジカルの創製
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松原夏矢・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡による分子運動の観察を志向した多置換ヨードアレーンの設計と合成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鈴木 萌・高田侑希・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 非局在電子系を有する多置換ヨードアレーン類の合成と集合体形成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 三輪谷幸平・渡辺愛理・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 ポリマーの単結晶X線構造解析：ジテルロニウムポリマーの形成と結晶化
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yuki Takada, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito
2. 発表標題 Is charge transport using $\pi$ -delocalized orbitals possible?
3. 学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林大晃, 古川俊輔, 箕浦真生, 斎藤雅一
2. 発表標題 拡張された $\pi$ -非局在電子系を有するデカキス(アリールセレンニル)ピレンおよび その酸化体の合成と構造
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 萌, 高田侑希, 古川俊輔, 斎藤雅一
2. 発表標題 $\pi$ -非局在電子系を有する多置換ヨードアレン類の合成と集合体形成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Takada, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito
2. 発表標題 $\pi$ -Delocalized Orbitals and Charge-Transport Properties of Polyiodobenzenes
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 古川俊輔
2. 発表標題 Coffee Break
3. 学会等名 有機金属若手研究者の会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川俊輔
2. 発表標題 The X-contamination
3. 学会等名 高密度共役若手研究者の会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸部亮志・古川俊輔・斎藤雅一
2. 発表標題 セレン置換アレーンの光反応による新規セレノフェン類の合成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	谷口 弘三  (Taniguchi Hiromi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------