

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15263

研究課題名（和文）ラジカル導入有機電子系の基底状態及び励起状態におけるトポロジー依存性の解明

研究課題名（英文）Studies on pi-Topology Dependence of the Ground and Excited States for Radical-introduced Organic pi-Electron System

研究代表者

吉田 考平 (Kohei, Yoshida)

大阪市立大学・大学院理学研究科・特任助教

研究者番号：20845789

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では電荷を有するラジカルカチオンと非交互炭化水素電子系との相互作用を解明することを目的とした。非交互炭化水素であるアズレンに酸化により比較的安定なラジカルカチオン種が生成可能なフェノチアジンを導入したが、不安定なラジカルカチオンが生成した。アズレンの立体障害を十分に高くすることによって比較的安定なラジカルカチオン種の合成に成功し、ラジカルカチオンに起因する非交互炭化水素との相互作用の観測できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究での非交互炭化水素電子系とラジカルカチオン種を組み合わせた分子系に関する知見は、電荷を有するラジカルとの相互作用の発見であり、今後の研究でさらなる機能の創出が期待される。また、比較的高い安定性を有するラジカルカチオン種の分子設計指針も見出すことができたことから、今回の分子系を拡張してさらに研究を推し進めることも可能である。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to elucidate the interaction between radical cations and non alternating hydrocarbon π -electron systems. Phenothiazine, which can be generated relatively stable radical cation species by oxidation, was introduced into azulene, but unstable radical cations were formed. By increasing the steric hindrance of azulene sufficiently, relatively stable radical cation species were successfully synthesized, and interactions with nonalternating hydrocarbons due to the radical cation were observed.

研究分野：物性有機化学

キーワード：トポロジー 非交互炭化水素 フェノチアジン ラジカルカチオン

1. 研究開始当初の背景

分子設計により安定化した有機ラジカル分子は、分子磁性や光電導性、二次電池の活物質として有用性が実験的に確認され、新たな分子デバイス材料として多くの研究者の注目を集めている。本研究者は電荷を有するラジカル分子 (主としてラジカルカチオン分子) に関する研究を推し進めており、酸化により電子スピンの導入が可能なフェノチアジン類と電子系を組み合わせることで物性解明を積極的に行ってきた。例えばホウ素にフェノチアジン類を導入した系では、ホウ素-窒素電子系が酸化により生成したラジカルカチオン種によって構造変化が引き起こされることを見出ししてきた。また、ベンゾチアジノフェノチアジンは通常では開殻三重項種として予測される *m*-フェニレン架橋部を有するジラジカル種が生成可能であるが、実際は開殻一重項構造の寄与があるキノイド構造型の閉殻種一重項種として最も安定になることを報告した。これまでの研究における知見からラジカル分子を導入する電子系として、分子内の電子軌道のつながり (トポロジー) を考慮した分子設計やスピン整列の予測が単純に適用できない非交互炭化水素電子系に着目するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、代表的な非交互炭化水素であるアズレンを電子系として注目した。アズレンは最低励起状態から発光する Kasha 則を満たさない分子としてその励起状態においても興味深い研究対象である。交互炭化水素系のポリラジカルについてはトポロジーを考慮したスピン分極機構によって基底状態の予測が可能であることがこれまでの多くの実験的・理論的な研究により実証されてきた。これと対照的に、非交互炭化水素ポリラジカルについては実験的にほとんど検証されておらず、報告例もわずかである。スピン分極機構を用いた場合において、図 1 に示すように A の結合を介して考えると基底三重項種 (大きな矢印が平行の状態)、B の結合を介して考えると基底一重項種 (大きな矢印が反平行の状態) となり、トポロジーを考慮した基底状態の予測は困難であるため、非交互炭化水素を介したラジカル間の相互作用のさらなる検討を行う。また、ラジカル間の架橋部となるアズレンは光励起することも可能であり、励起状態のアズレン部位とラジカル部位とが有する相互作用にも興味を持たれる (図 2)。本研究では基底状態の電子構造、励起状態の電子構造をそれぞれ明らかにすることで、非交互炭化水素系であるアズレンが与えるトポロジーの解明を行うことを目的とした。

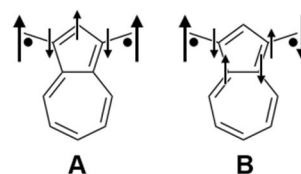


図 1. アズレンに予測されるスピン分極機構

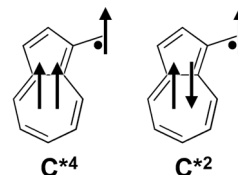
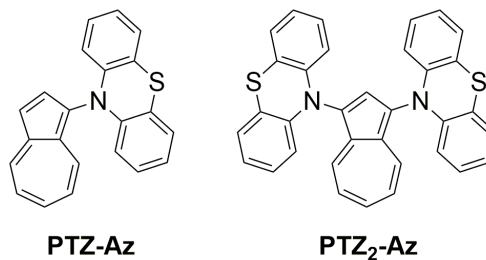


図 2. 励起状態におけるスピン間の相互作用

3. 研究の方法

ラジカル部として、フェノチアジンラジカルカチオン種を用いて検討を行うこととした。このラジカルカチオン種は空気中でも比較的取り扱いが容易なことが知られている。中性のフェノチアジンを一つ、または二つアズレンに導入した PTZ-Az、PTZ₂-Az を設計し化学酸化によるラジカルカチオンの導入を試みた。また、合成に先立ち理論計算から PTZ-Az はフェノチアジン部位に HOMO が局在しており、PTZ₂-Az は一つのフェノチアジン部位に HOMO が大きく存在しており、それとほぼ縮重した HOMO-1 がもう一つのフェノチアジン部位に大きく存在していることが予測され、それぞれのフェノチアジン部位を酸化することで、アズレン部は酸化されずフェノチアジン部のみが酸化された目的のフェノチアジンラジカルカチオン種の生成が可能だと示唆されていた。



4. 研究成果

アズレンにフェノチアジンを導入する手法の確立およびラジカルカチオン種の安定性の評価のため、先ず一置換体 PTZ-Az の合成を行った。アズレンと *N*-ヨードスクシンイミドを反応させてモノヨード体を得て、次いでパラジウム触媒下でのフェノチアジンとのクロスカップリング反応によりフェノチアジン一置換体 PTZ-Az の合成に成功した。酸化特性を評価するためサイクリックボルタムメトリーを行った (図 3、黒)。その結果、フェノチアジン部位に由来する可逆な酸化波を +0.24 V に観測し、選択的酸化により安定なラジカルカチオン体になること

が示唆された。一方でそれ以上の電位においてはアズレン部位による不可逆な酸化波が観測された。いくつかの酸化剤を用いて化学酸化にて目的のラジカルカチオン体の合成を試みたがラジカルカチオン体の分解が観測され、実際には合成困難であった。これは比較的安定なフェニルフェノチアジンのラジカルカチオン種などと比べ、アズレン部位へのスピンの非局在化によるためと考えられる。アズレンの1, 3 位に置換基を有する **PTZ₂-Az** において、フェノチアジン部位は立体障害としても機能すると期待できるため二置換体 **PTZ₂-Az** の合成を行った。二置換体は一置換体の倍の当量の試薬と反応させることで収率良く得られた。しかし、サイクリックボルタモグラムではフェノチアジン部位の可逆な酸化波が観測されず、アズレン部位と考えられる 0.4 V 付近の不可逆な酸化波も近い電位となり選択的酸化が困難であることがわかった (図 3、赤)。より酸化電位の低いジヒドロフェナジンの導入も検討したが、合成には至らなかった。

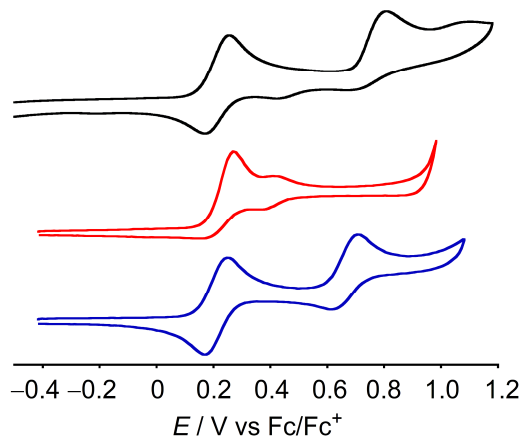


図 3. サイクリックボルタモグラム。黒 (**PTZ-Az**)、赤 (**PTZ₂-Az**)、青 (**tBu-Az-PTZ**)、0.1 M TBAPF₆ ジクロロメタン溶液。

サイクリックボルタモグラムから比較的安定なラジカルカチオン種と示唆された一電子酸化体の合成を目指して新たに **tBu-Az-PTZ** を設計した。この分子は *tert*-ブチル基による立体障害によって **PTZ-**

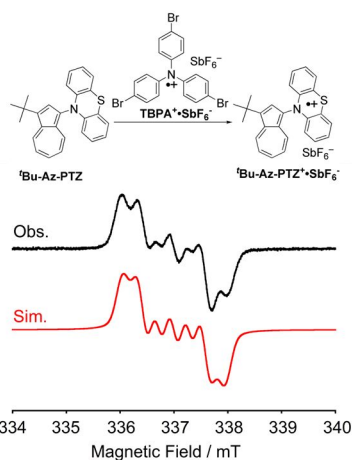


図 4. 一電子酸化体 **tBu-Az-PTZ⁺** の合成、ESR スペクトル (黒: 実測、赤: シミュレーション) と吸収スペクトル (ジクロロメタン) と振動子強度。

Az より高い安定性を有するラジカルカチオン種の生成が期待される。合成は *tert*-ブチルアズレンを一置換体の合成と同様に処理することで得た。サイクリックボルタメトリーにて (図 3、青)、酸化特性を評価したところフェノチアジン部位に帰属できる可逆な酸化波を +0.21 V に観測し、さらにアズレン部位による準可逆な酸化波を +0.7 V 付近に観測できたことから一置換体 **PTZ-Az** より高い安定性を有したラジカルカチオン種の生成が示唆された。実際に TBPA · SbF₆⁻ により化学酸化することで一電子酸化体 **tBu-Az-PTZ⁺ · SbF₆⁻** が得られた。このラジカルカチオンの生成は ESR から確認しており、フェノチアジン部位に由来する窒素核 0.57 mT と四種類の二つの水素核 0.28、0.11、0.05、0.02 mT、アズレン部位由来の一つの水素核 0.07 mT を考慮することで実測のスペクトルをおおよそ再現することができた。この結果からも、通常のフェノチアジンラジカルカチオンの窒素核の超微細構造定数に比べて値が小さいことからアズレン部位へのスピンの染み出しが示唆される。吸収スペクトルの測定にも成功しており、1000 nm から 1600 nm にかけて分子内電荷移動遷移に帰属できる吸収が観測できたことからアズレン部位への正電荷の非局在化が考えられる。

以上の測定結果はアズレンに直結したラジカルカチオンのスピンと電荷がアズレンの電子系と相互作用したことに起因する興味深い結果となった。しかし、安定な結晶として単離することはできず、構造同定には至らなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------