

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05019

研究課題名（和文）安定フェノキシラジカルからなるアモルファス固体の軟質磁性に関する研究

研究課題名（英文）Study on Soft Magnetism of Amorphous Solids Composed of Stable Phenoxy Radicals

研究代表者

林 直人 (Hayashi, Naoto)

富山大学・学術研究部理学系・教授

研究者番号：90281104

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：安定ラジカルとその共有結合性2量体からなるアモルファス固体において、分子構造が固化挙動や固体組成に与える影響を調べるために、tert-ブチル基（tBu基）の置換数が異なる安定化フェノキシラジカルを合成し、それらの固化挙動と固体構造を調べた。溶液からのアモルファス固化の容易さと、tBu基数との間には相関が見られたのに対し、2量体結晶の固相摩砕では相関は見られなかった。組成が異なるアモルファス擬多形間の磁化率測定や交換実験等の比較から、アモルファス固体は一定の比率でラジカルと2量体を含むクラスターを基本単位とし、その間に種々のゲスト成分を取り込んだ構造であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体機能発現においては、分子そのものの機能だけでなく、その結晶構造が重要な意味を持つ。本研究では、ラジカル分子からなるアモルファス固体を調製し、その組成や配列を適切に制御することで分子間に軟質磁性が発現するような相互作用を持たせるという研究の最終目的の基盤とすべく、分子構造がアモルファス形成挙動やアモルファス固体の組成に及ぼす影響を調べ、クラスターの存在や、そのクラスターがホストとしてゲスト成分を取り込みうることを明らかとした。これらの知見は、今後のアモルファス固体中でスピン濃度を高め、またスピン間での適切な相互作用を発現させるための重要な指針となる。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate the influence of molecular structure on solidification behavior and composition in amorphous solids consisting of a stable radical and its covalent dimer, stabilized phenoxy radicals with different numbers of tert-butyl (tBu) groups were synthesized and their solidification behavior and solid structure were investigated. A correlation was found between the facility of amorphous solidification from solution and the number of tBu groups, whereas no correlation was found for solid-phase grinding of dimeric crystals. Comparison of magnetic susceptibility measurements and exchange experiments between amorphous pseudopolymorphs of different compositions revealed that amorphous solids are composed of clusters containing a certain ratio of radicals and dimers as the basic unit, with various guest components incorporated between them.

研究分野：有機化学

キーワード：アモルファス固体 フェノキシラジカル 2量化平衡 磁化率測定

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機分子性結晶は、軽量かつ柔軟であることに加え、高度に発達した有機合成手法を用いて意図した分子構造をもつ化合物を(難易度の差はあるものの)自由に合成できることから、機能性材料開発研究において最も期待されている研究対象である。一般に分子性結晶の性質は、個々の構成分子の性質とそれらの配列(パッキング構造)の両方に大きく依存する。ただし、個々の構成分子の性質は、相当程度予測・制御が可能であるのに対し、分子配列を予測・制御することは、多くの場合きわめて困難である。そのため、特定の分子構造修飾によって分子配列を制御することができれば、機能性材料設計のためのきわめて有効な手段となるが、そうした分子構造修飾指針は数が限られており、より多様な指針の登場が待たれている。

有機分子性結晶からなる機能性材料研究のうち、近年特に注目されているものとして、有機電界効果トランジスタ(OFET)や発光材料が挙げられる。いずれにおいても、先に述べたように、分子配列の制御は高機能化のための大きな課題である。OFETでは、共役系部位同士を適切に配置して、分子間での部位同士の電子的相互作用(重なり積分)を大きくすることが、移動度向上のために必須である。そのための方法として、分子中に特定の官能基を導入し、それらの間の相互作用によって分子配列を制御する方法が用いられたこともあったが、官能基導入反応が煩雑であったり、機能性部位の性質変化を伴ってしまうために、一般的な手法とはならなかった。それに対して近年、より簡便かつ機能性部位に影響の少ない分子構造修飾手段として、トリイソプロピルシリルエチニル基(TIPS基)が頻用されている。6,13-位にトリアルキルシリルエチニル基を導入したペンタセン誘導体同士の結晶構造を比較すると、アルキル基がイソプロピル基の場合に最も高い移動度が観測されたが、その理由は、イソプロピル基がちょうど適当な大きさをもつため、ペンタセン部位がレンガ形に配列し、部位同士の電子的相互作用が二次元的になるためである(Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028)。TIPS基はまた、ペンタセン以外の多くの拡張共役系に導入され成功を収めているが、一方でTIPS基が適用できない場合も少なからずある。その際にTIPS基に代わる手法がないことは、OFET研究において重大な問題となっている。

発光材料の研究においても、分子配列制御は重要な意味を持つ。有機分子性発光材料としては現在有機ELが最も広範に研究されているが、有機ELはアモルファス材料からなるために、キャリア密度や励起子密度が小さく、発光強度が小さいという欠点がある。そのため今後は結晶性材料を用いた有機発光トランジスタ(OLET)に移行すると予想されている。OLETは結晶性材料であるために、キャリア密度・励起子密度が大きい反面、励起子失活が起こりやすいという欠点があるが、凝集誘起発光(AIE)現象(Tang, B. Z. et al., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429)を利用すれば、この欠点は解消可能である。AIEの発現機構としては、凝集状態で分子運動が制限されることで熱失活過程が抑止されるとするRIR機構が一般的であるが、それによらない場合も多い。その場合はクロモフォア同士の相対配置が重要になってくるが、その詳細な機構はまだ明らかにされておらず、基礎的視点のみならずOLET開発の観点からも、機構の解明は急務といえる。こうした研究を進めるためにも、結晶相分子配列の精密制御手法の開発は重要な意味をもつ。

### 2. 研究の目的

先に述べた問題に対して申請者らは、3,4,5,6-テトラキス(アルキルフェニル)ベンゾ部位(以下、TAPB部位)が解決手段になると考えた。TAPB部位のアルキル基(以下、R基)は、簡便な有機合成化学的手法により様々に変化できるため、汎用性が高いという長所をもつ。

そこで本研究では、分子両端にTAPB部位をもつ、より広がった共役系をもつ化合物を新たに合成し、上記の仮説が成り立つ範囲と限界(Scope and limitations)を探ることとした。具体的には、TAPB部位をもつアセンである1-3やフルオランテン類4を目的化合物として設定した(図1)。これらを新たに合成し、結晶構造を測定してその変化の規則性を明らかにするとともに、OFET特性や発光特性に与える影響を調べる。特に結晶工学の観点から、アセン長やR基のかさ高さの違いがTAPB部位を介した結晶構造構築に与える影響を系統的に理解することを目的とする。

### 3. 研究の方法

化合物1と2は、テトラフェニルシクロペンタジエノンと、対応するアライン(1ではベンザイン、2はナフチン。前駆体から反応容器内で発生させる)とのDiels-Alder反応により合成した。化合物3は、ルテニウム触媒を使ったアントラセン-2-ボロン酸とジフェニルアセチレンのカップリング反応で合成した。化合物4については、目的化合物をR<sup>1</sup>基が水素でR<sup>2</sup>基がアルキル基の4a-dと、逆にR<sup>1</sup>基がアルキル基でR<sup>2</sup>基が水素の4e-hに絞り込み、まずフェニ

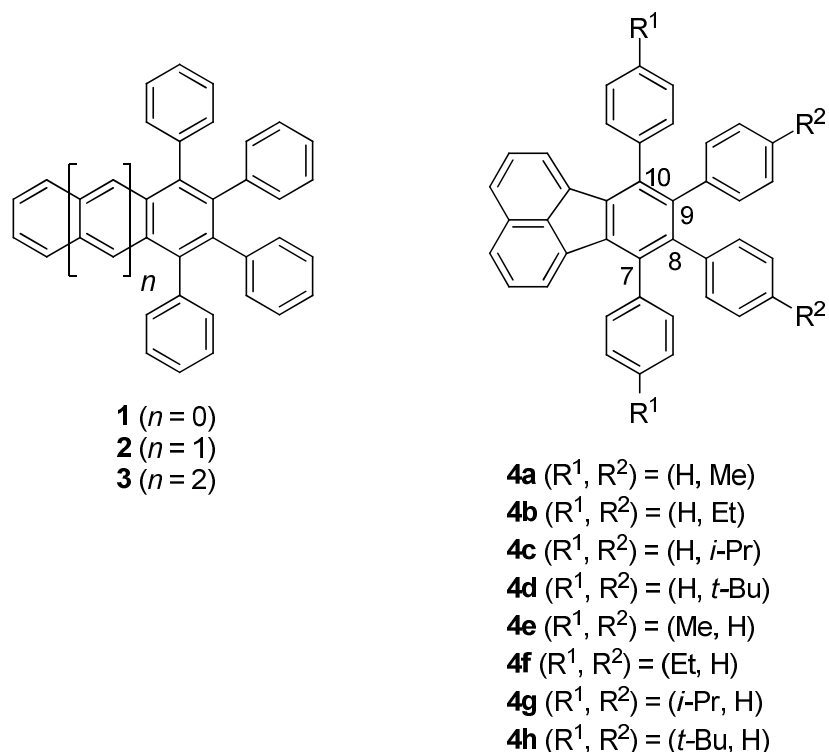


図1 本研究における目的化合物。Me、Et、*i*-Pr、*t*-Bu は、それぞれメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基を表す。数字は、フルオランテンの位置番号。

ル基のパラ位にメチル基、エチル基、イソプロピル基、または *tert*-ブチル基をもつベンジルとジベンジルケトンを用いた縮合反応により合成した。続いて、両者のアルドール縮合によりテトラアールシクロペンタジエノンを経由して、これとアセナフチレンとの Diels–Alder 反応を行うことで、**4a–h** (図1)へと導いた。

合成した **1–3** と **4a–h** は、単結晶 X 線回折測定を行い結晶構造を調べるとともに、固体拡散反射スペクトルと蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定し、結晶の発光挙動を調べた。また **1–3** については、薄膜デバイスを作製して OFET 挙動を検討した。

#### 4. 研究成果

化合物 **1** と **2** は、TAPB 部位をもつ化合物の合成で最も多く用いられている、テトラフェニルシクロペンタジエノンとアラインの Diels–Alder 反応により、高収率で合成した。ただしこの方法は、化合物 **3** については適当でなかったため、代替手法としてルテニウム触媒を使ったアントラセン-2-ボロン酸とジフェニルアセチレンのカップリング反応で合成した (Fukutani, T. et al., *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2867)。一方、**4** の合成は、**1** と **2** に準じた方法で行った。アセナフチレンとの Diels–Alder 反応ではいったんフルオランテン前駆体が生じるが、これは反応系中で芳香環化し、**4a–h** を与えた。

化合物 **2** と **3** の単結晶 X 線構造解析を行った。**2** の結晶構造では、TAPB 部位のフェニル基部位が積み重なって b 軸方向にカードラックのように並び、そこにカードが等間隔に差し込まれ

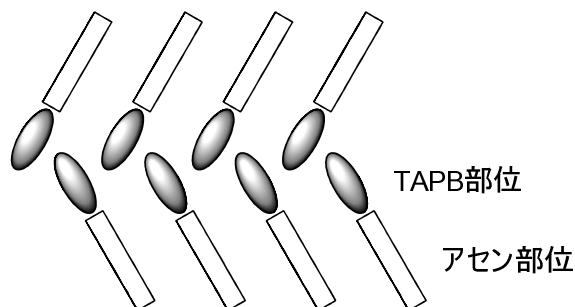


図2 **3** の結晶構造の模式図。白い長方形がアセン部位、網掛けの楕円が TAPB 部位を表している。

るようにアントラセン環が配置された構造をとっていた(図2)。同様の構造を1の $\beta$ 形結晶でもとっていることが報告されている(Ojila, W.H. et al., *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1602)。これに対して化合物3の結晶構造は、やや異なっていた。すなわち、TAPB 部位によるカードラック型構造はやはり存在するが、それらが2つ集まってファスナーのように噛み合った構造が観測された。いずれの結晶構造でも、TAPB 部位によるカードラック型構造が見られたことは、TAPB 部位が結晶構造を制御する分子構造になり得ることを示唆している。一方で、2種類の異なった結晶構造が観測された理由は、アセン部位間の  $\pi/\pi$  相互作用に起因すると推測される。すなわち、化合物1や2ではアセン部位が短く、 $\pi/\pi$  相互作用が弱いため、TAPB 部位間の相互作用で結晶構造を決める支配的要因になったのに対し、化合物3ではアセン部位が長く、アセン部位間の  $\pi/\pi$  相互作用が強いため、同相互作用とTAPB 部位間の相互作用の両方により結晶構造が決定されたと考えられる。3の結晶では、アセン部位間の重なりがあるとともに、強い蛍光が観測されたことから、光電子デバイスへの応用が有望と考えられた。そこで、薄膜デバイスを調製してOFET挙動を検討した。残念ながら、OFET動作下では3の薄膜は不安定で、再現性のある結果が得られなかったが、OFET動作を期待させる結果が得られたので、今後さらに実験条件を最適化して検討を続けていくつもりである。

4a-hについても、単結晶X線構造解析を行った。また、TAPB 部位が縮環したフェナントレン(フルオランテン誘導体)を合成し、フェニル基上にアルキル基の効果を調べたところ、アルキル基のかさ高さに依存して2種類の結晶構造のモチーフをとることがわかった。4a-dはフルオランテンの8,9-位、4e-hは7,10-位にアルキル基があり、分子構造がかなり違っているにもかかわらず、結晶構造がわずかに2種類に分類されるということは、TAPB 部位が結晶構造をほぼ一意的に決める要因になっていることを示唆している。結晶構造の分類ごとに、蛍光スペクトルや蛍光量子収率も異なっていた。この結果は、TAPB 部位による結晶構造制御は、結晶物性制御にも応用可能であることを示している。

以上述べたように本研究では、TAPB 部位が結晶構造制御のための部分構造として機能することを明らかにした。結晶物性は、分子の性質と結晶構造の両方に依存することを考えると、本手法はまた、結晶物性制御のための新しい手法を提示しているとも言える。物性への応用例として、蛍光については一定の成果が挙げられたが、OFET挙動については薄膜が予想外に不安定であったために、十分追求することはできなかった。今後は、より安定な化合物や薄膜に本研究で確立した手法を応用し、より高機能な有機分子性固体を開発していきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshino Junro, Hirono Yoshito, Kaneda Ayako, Hayashi Naoto	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis, structures, and solid-state photoresponsive color change behavior of boronium complexes bearing a pyridine-imine, diimine, or pyridine-ketone bidentate ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15017 ~ 15022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT02332J	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 Yoshikawa Takahiro, Hayashi Naoto, Yamada Akihiro, Yokota Masayuki	4. 巻 116
2. 論文標題 Stereoselective Knoevenagel reaction between pyrimidine carbaldehyde bearing an adjacent aryl group and active cyano-containing methylene compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 154307 ~ 154307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.154307	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 Yoshino Junro, Kawaguchi Shusei, Takata Shinya, Hayashi Naoto	4. 巻 4
2. 論文標題 Triarylboranes bearing a benzimidazole or quinoline ring attached to the boron atom: Synthesis, -conjugation, and fluorescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Results in Chemistry	6. 最初と最後の頁 100342 ~ 100342
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.rechem.2022.100342	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 Yoshikawa Takahiro, Hayashi Naoto, Hatta Naoya, Yokota Masayuki	4. 巻 41
2. 論文標題 Selective formation of a phenathridine derivative by photodegradation of azilsartan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 128011 ~ 128011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmcl.2021.128011	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 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野田賢司, 平りくか, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 2,4,6-トリフェニルフェノキシルの二量体分子からなる結晶多形 の調製
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊こころ, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 2,4,6-トリアリールフェノキシルとそのフェノール類縁体からなる アモルファスの性質
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本道優己, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 2,4,6-トリ(4-t-ブチルフェニル)アニソールからなる アモルファスの調製と結晶化過程
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 呂 信文, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 トリアリールフェノキシルとその2量体からなる2成分系アモルファス固体に おける成分比と固化挙動の関係
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2023年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平 りくか・吉野惇郎・林 直人・宮崎 章
2. 発表標題 異なる固化条件により調製したトリアリールフェノキシルとその二量体からなるアモルファス固体の多形
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 辻 弘昭・吉野惇郎・林 直人
2. 発表標題 NHCとピリジン部位からなる二座配位子を有するポロニウム錯体の固相光応答着色
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 呂 信文・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 4-tert-ブチルフェニル基の置換基数による2,4,6-トリアリールフェノキシル誘導体の固化挙動の変化
3. 学会等名 第19回ホスト-ゲスト超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 呂 信文・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 濃縮法と磨砕法を用いたトリアリールフェノキシル/2量体系のアモルファス 固化における置換基の影響
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平 りくか・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 異なる条件で調製したトリアリールフェノキシルからなるアモルファスの磁 化率と熱的挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒田 将暉・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 アモルファス固化挙動の検討に向けた非対称トリアリールフェノールの合 成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大嶋 京・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 2,4,6-トリアリールフェノキシルとそのフェノール類縁体からなるアモル ファスの調製
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚 紗樹・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 エステル置換基をもつフェノール三量体-アミン錯体における特異なフェ ノキシドC-0結合長
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 山室 友梨華・吉野 惇郎・林 直人
2. 発表標題 2,4,6-トリアリールフェノキシルからなるアモルファス固化へのTEMPOLの 導入
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田新哉, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 キノリン環を有するねじれ電子ドナーアクセプター構造トリアリールボランの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村南結, 水口萌音, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 ピピリジン-ポロニウム錯体の固相光応答着色挙動の同形結晶間での比較
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 明野有紗, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 ピピリジン-ジ(2-アリールエチル)ポロニウム錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辻弘昭, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 NHCを配位子にもつポロニウム錯体の固相光応答着色挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新井亮哉, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 異なる外形の対アニオンをもつピピリジン - ポロニウム錯体の合成と固相光着色挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荻原明日香, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 キラルな側鎖を有するトリアリールフェノキシルの合成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 呂 信文, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 トリアリールフェノキシル部位を2つもつ分子 の合成とその固相挙動の検討
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平りくか, 吉野惇郎, 林直人, 宮崎章
2. 発表標題 固相磨砕により調製したトリアリールフェノキシルとその二量体 からなるアモルファス固体中におけるフェノキシルの含有率
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 段業明, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 フェノキシルラジカルの二量体反応に及ぼす 2,4,6 位の tert -ブチル基の影響
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021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 分担者	吉野 惇郎  (Yoshino Junro)  (70553353)	富山大学・学術研究部理学系・助教    (13201)	

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