

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350058

研究課題名（和文） 非平面型一重項ビラジカルユニットの集積化による特異な伝導性ナノリボンの創製

研究課題名（英文） Synthesis of unusual conducting nano-ribbons by catenating non-planar singlet biradicals

研究代表者

伊藤 繁和 (ITO SHIGEKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00312538

研究成果の概要（和文）：

3次元的な構造的特徴を有するかさ高いアリール置換基で安定化された4員環分子骨格リン複素環ビラジカルを電子供与性ユニットとして複数個連結した「オリゴ（ビラジカル）」を合成し、その構造を解析し、電気化学測定によってビラジカルユニット間に生じる空間的静電相互作用に関する特性を明らかにするとともに、一電子移動プロセスによる混合原子価状態ラジカルイオン種の発生とその特性解析を行った。

研究成果の概要（英文）：

Highly stabilized localized biradicals composed of the four-membered phosphorus heterocycle skeleton possess three-dimensional characteristics and exhibit remarkably high electron-donating ability. In this project we examined molecular design and synthesis of oligo(biradicals) using catenation of the P-heterocyclic biradical units, which induces through-space electrostatic intramolecular interaction. Characterization of the corresponding mixed-valent radical cations upon oxidation was also performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			0
年度			0
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能

## 1. 研究開始当初の背景

申請者は若手研究(B)の研究助成のもと、かさ高いリン複素環一重項ビラジカルである1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルを複数個同一分子内に連結した化合物を合成し、その基本物性について検討したところ、ビラジカルユニット間に顕著なスルースペ

ース相互作用が発現することを見出した。このビラジカルユニットはかさ高いアルキル基で覆われたアリール置換基を有しており、ユニット全体では3次元的な形状なので一見相互作用が起こりにくいと思われたが、一重項ビラジカルの特異な開殻性電子状態の効果によって空間的相互作用が発現するこ

と示唆しており、分子エレクトロニクス研究に新たな展開をもたらす重要な成果と思われた。

## 2. 研究の目的

一重項ビラジカルユニットをリボン状に集積したナノ分子に注目し、その設計と合成を、新規なビラジカルユニット構築法の開拓と並行しながら進め、分子エレクトロニクスデバイスへの適用を見据え、ビラジカルユニット間相互作用によって発現する物性について解析することを目的とした。

## 3. 研究の方法

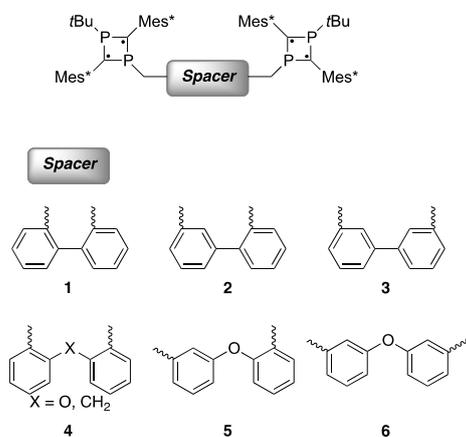
(1) 一重項ビラジカルユニットの構築に用いるアニオン、ラジカル、およびカチオン性リン複素環誘導体の化学を深化させることによって合成力量を増強する。

(2) 共有結合による連結のみならず超分子化学手法を用いてビラジカルユニットを集積化することで一次元リボン型ナノ分子構造を構築する。

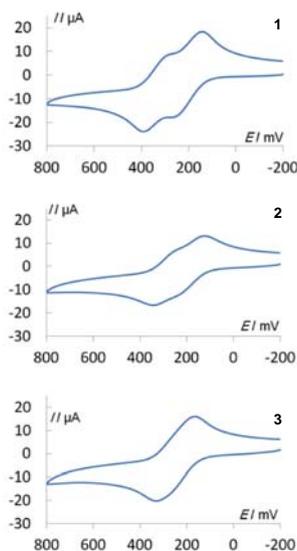
(3) ビラジカルユニット間相互作用によって発現する伝導挙動の解析および制御について検討する。

## 4. 研究成果

(1) 以前行った、リン複素環ビラジカルユニットを複数個連結する検討においては、ユニット間にシグマ結合を介したスルーボンド効果の可能性を排除しきれない分子構造を用いたために、空間相互作用に由来する物性であることを確定できずにいた。この結果を踏まえ、本研究では、ビラジカルユニットを連結する部位の分子骨格として、ピフェニルやジフェニルエーテル等を基本とする構造を用いることとした。まず、二つのビラジカルユニットを連結するためのスペーサー部位を合成し、これにビラジカルユニット前駆体となるリン複素環アニオンを反応させることによって、望むビラジカル連結体 **1-6** を比較的良い収率で合成単離した ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )。



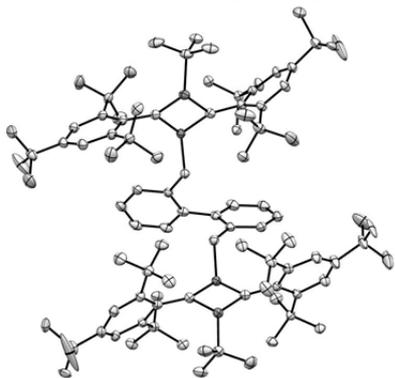
(2) 合成したビス (ビラジカル) の電気化学測定を行ったところ、二つの段階的な酸化過程が観測されたが、その電位差がビラジカルユニット間の距離に関連して変化し、ある距離以上になると明確な電位差が現れなくなってほぼ一段階の酸化となることがわかった。これらの知見は、空間的なビラジカルユニット間相互作用がそのユニット間距離に依存することを示しており、すなわち分子デザインによって調節できることを意味している。



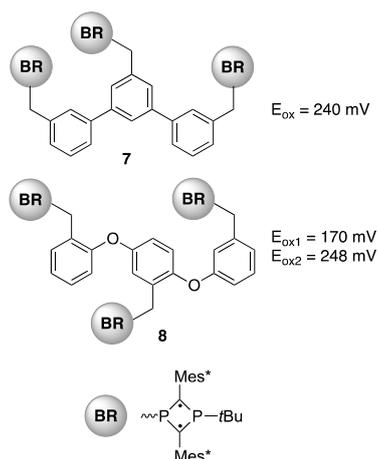
Compound	$E_{\text{ox1}}^{1/2} / \text{mV}$	$E_{\text{ox2}}^{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{ox}} / \text{mV}$
<b>1</b>	176	312	136
<b>2</b>	172	268	96
<b>3</b>	214	-	-
<b>4: X = O</b>	158	292	134
<b>4: X = CH<sub>2</sub></b>	192	294	102
<b>5</b>	168	252	84
<b>6</b>	216	-	-

(3) 分子構造に関して更なる知見を得るために **1** の X線解析を行ったところ、スペーサー部位には共役構造がないことが確認されたが、その一方では、非常にかさ高いビラジカルユニット間であるにもかかわらず、そのユニット同士がむしろ近づいている傾向が見られた。これはビラジカルユニット間にはたらく空間的相互作用の存在を裏付ける結果と推測される。さらに、ビラジカルユニットを三つ連結した誘導体の合成を行い、電気化学測定によって空間相互作用に関する知見を得たが、その傾向はビス (ビラジカル)

での検討結果と対応するものであった。



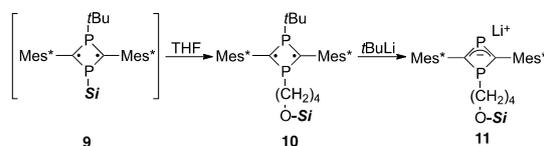
(4) ビラジカルユニットを3つ線形に連結したトリス(ビラジカル) **7**, **8** を設計・合成し、電気化学測定を行ったところ、**7** は空間相互作用を示さないが、**8** は二段階の電子放出過程を示した。この結果は、それぞれの部分構造に相当する **3** および **5** の結果に対応している。さらに、**8** の構造を拡張して4つのビラジカルユニットを連結することに成功し、生成物の分子イオンピークを観測している。



(5) ビラジカルユニット間にはたらく空間相互作用を利用する試みとして、ビス(ビラジカル)の一電子酸化について検討を行った。前述の検討において相互作用を示した誘導体と示さない誘導体として **1** および **3** を選び、まず、化学酸化を検討した。すなわち、ビス(ビラジカル)に酸化剤を。当量を変化させて作用させ、生成する化学種の電子スペクトルを測定した。その結果、酸化剤を2当量、すなわち一つのビラジカルユニットに1当量の酸化剤を作用させる条件において、空間相互作用の有無に対応する、形状の異なるスペクトルが観測された。詳細な解析は今後の課題であるが、相互作用を示すビス(ビラジカル)では比較的電子移動が起こりにくくなっている傾向があるものと推測される。さらに、電極酸化についても検討を行った。現在までのところ、電子スペクトルでは相互作用

の有無に対応する差異がほとんど見られず、この場合には僅かな「混合原子価状態」の安定化エネルギーに由来する特性が現れにくいことがわかった。

(6) 安定なリン複素環ビラジカルを構築する新たなスキームとして、ケイ素置換基の効果を利用する手法を開拓した。すなわち、リン炭素三重結合から調製したリン複素環アニオンにシリルハライドを作用させたところ、反応混合物中に P-Si 結合を含む **9** と考えられる化学種の生成を確認したが、反応処理の段階で溶媒として用いた THF が反応し、空气中安定な **10** が単離同定された。この結果は、高度に分極した P-Si 結合の影響でルイス酸性が高くなったケイ素原子が環状エーテルに配位し、求核性の高いリン複素環部位が速やかに求核攻撃をすることによって起こったと考えられる。一方、**10** の性質を検討したところ、アルキルリチウムを作用させることによってリン原子上の *t*-ブチル基が脱離して新規なリン複素環アニオン **11** が生成することを見出し、これが新たなビラジカル合成の原料として使用可能であることがわかった。さらに、新たに見出したこのビラジカル合成手法を利用して新規なビラジカルを合成し、従来は不可能であった置換基効果の評価を詳細に行うことができた。



(7) リン複素環ビラジカル分子骨格のリン上に直接アール基を導入する合成スキームを見出し、ビラジカルバンドギャップをはじめとする電子状態をチューニングできる手法を確立した。

## 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3件)

① Shigekazu Ito, Makoto Kobayashi, Koichi Mikami, Through-space Electrostatic Interaction between the Electron-donating 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl Units, *Org. Lett.*, 査読有, Vol. 15, 2013, doi: 10.1021/ol401456h.

② Shigekazu Ito, Trang Thi Thu Ngo, Koichi Mikami, Silyl Effects on 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl: Ring-Opening of Tetrahydrofuran and Promotion of Reductive P-C

Cleavage, *Chem. Asian J.*, 査読有, Vol. 8, 2013,  
doi: 10.1002/asia.201300564.

③ 伊藤繁和、高安定性リン複素環一重項ビ  
ラジカルおよび関連分子系の合成と性質、査  
読有、Vol. 70、 No 7、 2012、 pp. 731-741.

〔学会発表〕(計4件)

① 伊藤繁和、小林誠、三上幸一、空間相互  
作用を示すリン複素環ビラジカル連結体の  
構築、第39回有機典型元素化学討論会、0-37、  
2012年12月8日、いわて県民情報交流セン  
ター(岩手県)

② 植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、リン複  
素環ビラジカルのスピン多重度制御：含窒素  
複素環置換基を利用するアプローチ、第101  
回有機合成シンポジウム、1-5、2012年6月  
6日、慶應義塾大学薬学部(東京都)

③ ゴチャン ティ トウ、三上幸一、伊藤繁  
和、フェニル置換対称型リン複素環ビラジカ  
ルの合成と性質、第38回有機典型元素化学  
討論会、P-51、2011年12月8日、石川県立  
音楽堂邦楽ホール(石川県)

④ 小林誠、三上幸一、伊藤繁和、直鎖状に  
配列した安定なリン複素環ビラジカルオリ  
ゴマーの合成と性質、第22回基礎有機化学  
討論会、2P048、2011年9月22日、筑波大学  
(茨城県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 繁和 (ITO SHIGEKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教  
授

研究者番号：00312538

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし