

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24年 5月24日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750129

研究課題名（和文） 構造—機能相関に基づいた新規フェナレニル系分子性導体の開発

研究課題名（英文） Development of a Novel Phenalenyl-Based Organic Conductors: A Relationship between Structure and Function

研究代表者

平尾 泰一（HIRAO YASUKAZU）

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50506392

研究成果の概要（和文）：本研究課題は、分子性導体において従来にない新たな分子配列の構築を狙い、その構造的特徴から新たな機能を生み出すこと（構造—機能相関の発現）を目的とした。特に「らせん」配列と「スピンラダー」配列の発現を目指した構成ユニット分子をそれぞれ設計し、合成を実施した。これらの特異な配列を達成するための工夫として、強い自己凝集能をもつフェナレニルを骨格内に組み込んだ。研究期間内に両分子の合成を達成することができた。また、各種測定から単分子における電子状態を明らかにすることもできた。現在、目的の配列の構築を目指して結晶化を試みている。

研究成果の概要（英文）：This project was focused on the relationship between molecular alignment and physical properties in molecular conductors. Especially, we tried to construct two unique molecular alignments: spiral and ladder, by the use of the new designed molecules. To increase intermolecular interactions and control of crystal orientations, phenalenyl that is a neutral PAH radical was introduced in this research. We succeeded in synthesizing both target molecules. Their electronic structures were revealed by physical measurements. Now, we try to obtain a crystal and extract a new function from its molecular alignment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能、分子性導体、超伝導、 π 共役系、構造有機化学、有機ラジカル、スピンラダー

1. 研究開始当初の背景

分子性導体は、近年の分子エレクトロニクス材料の開発研究の広がりの中、重要な位置を占めている。伝導特性に関わる固体電子状態は構成分子の電子構造のみならず、結

晶中における配列構造に大きく依存するという特徴を有する。そのため分子配列を制御することは重要な課題である。例えば、分子間 π - π 相互作用を微調整することで配列構造を制御する試みがなされている。また、水

素結合または配位結合を用いて積極的に目的の配列へ導こうとする試みもなされている。こうして産み出された配列構造からは導電性のみならず誘電性やスピン液体などの新たな機能を分子性導体にもたらしている。

2. 研究の目的

以上のような状況を鑑みて、本研究課題では分子性導体において従来にない分子配列構造を構築し、その構造的な特徴から機能の発現を引き出すことを目的とした。特に、電磁気変換機能と高温超伝導という両機能に着目し、それらを分子性導体に導入することを目指した。どちらも単成分の純有機化合物では達成されておらず、それらを実現可能な化合物を新たに提案し、設計・合成することは重要な課題である。

電磁気変換機能については分子性導体のスタック形式を「らせん」状にすることで達成できると考えた。また、高温超伝導の実現には「スピンラダー」配列に着目した。スピンラダーは、反平行のスピンの一次元鎖が、複数本、平行に組み合わせられた構造をもっている。一次元鎖方向と鎖間方向には反強磁性的な相互作用が働いている。特に鎖が2本するとき、スピン間に働く反強磁性相互作用はちょうど梯子のように見える。この2本鎖のスピンラダーはホルダー構造で超伝導を発現することが理論的に予測されており、これまでに金属酸化物や2成分系の分子性導体からなるラダー構造が報告されている。今回、単成分からなるスピンラダーの構築について検討をおこなった。

以上のような複雑な配列を従来の分子性導体の構成分子から構築することは困難であると考えた。そこで本研究ではフェナレニルと呼ばれる中性炭化水素ラジカルを分子間相互作用部位として活用した新たな分子系を提案した。

3. 研究の方法

上で述べたように、本研究では分子配列の制御を達成することが重要となる。そのためには系中に含まれる他の分子種からの影響に左右されにくい「強い分子間相互作用」が必要と考えられる。Figure 1 に構造を示したフェナレニルは中性炭化水素ラジカルであり、分子間においてスピン間の交換相互作用に起因する強い結合性相互作用が働くことが明らかとなっている。また、レドックス活性を有しているため、酸化体であるフェナレニルカチオンとの間においても電荷移動相互作用に起因する強い結合性相互作用が働く。どちらの相互作用もフロンティア軌道の重なりを介して働くため、フェナレニルの α 位同士が重なることが有利となるが、原子間

反発を軽減するために2分子は60度ねじれて重なる(Figure 1 下)。この規則的な重なり様式を持つフェナレニルを分子間相互作用部位として骨格中に組み込むことは、分子配列の制御するうえで有用であると考えた。

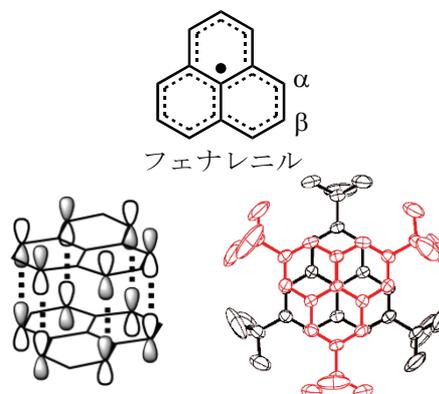
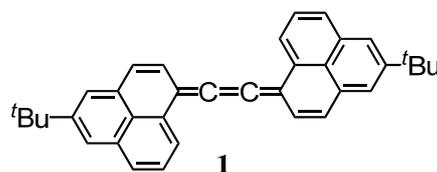


Figure 1. フェナレニルの重なり様式

第一の目的である電磁気変換機能の実現については構成分子をらせん状に配置する必要がある。今回新たに設計した 'Bu₂-BPLE (**1**) は分子間相互作用部位となるフェナレニルを2つ有し、それらをアセチレン骨格によって架橋した構造をもつ。これまでに所属研究室では、こうしたビスフェナレニル類を複数合成している。フェナレニル2分子をアセチレン架橋させた 1,2-Bis(phenalene-1-ylidene)ethene (BPLE)の誘導体 Ph₂-BPLE を合成したところ、ラジカルカチオン種からなる電荷移動錯体においてフェナレニルが分子間で特徴的に重なって擬一次元直鎖状の分子配列を形成した (*Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1370-1379)。室温における伝導特性は 10⁰ S cm⁻¹ と比較的良好であり、擬一次元直鎖に沿って伝導パスが形成していた。新規化合物 **1** の場合についても、Ph₂-BPLE と同様に、分子間相互作用によりフェナレニル部位で特徴的に重なる結晶構造が予想される。しかし、**1** では BPLE が一次元直鎖を形成するのを阻害する位置に *tert*-ブチル基を導入している。この立体障害のため、一次元直鎖を形成することはできないことが予想される (Figure 2)。分子がフェナレニル部位においてに十分な相互作用を求めるならば、**1** は 60 度回転し、図のように重なると考えられる。更に、次の分子も同じ向きに回転して重なれば、3 分子で三角形状に 1 回転することができる。このように分子が積層していくことでらせん配列を構築できると期待した。



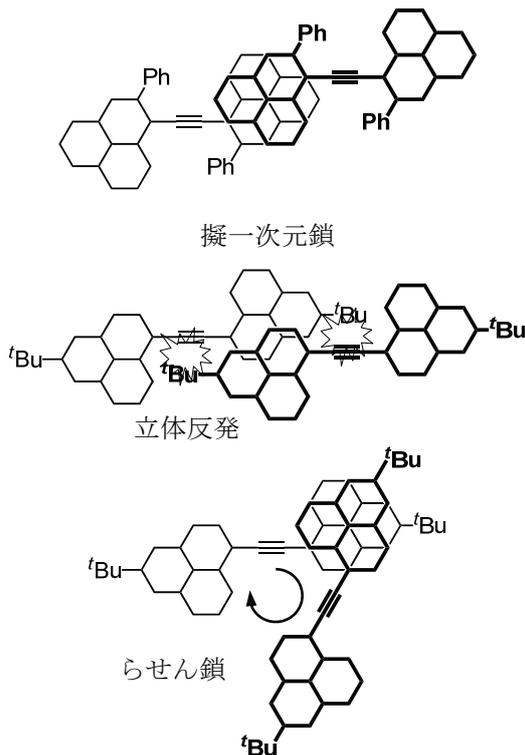


Figure 2. BPLE 誘導体において想定される重なり様式

もう一方の目的であるスピンラダー配列を構築し高温超伝導を目指す試みに関しては、ビスフェナレニル類の一種である *as*-IDPL 誘導体が適していると考えた。 Ph_4 -*as*-IDPL (**2**) は2つのフェナレニルを *as*-インダセンで架橋した構造をしている。*as*-IDPL は共鳴構造として開殻電子構造（シングレットビラジカル）と閉殻電子構造を描くことができる (Figure 3)。量子化学計算から見積もられる分子内の不對電子間相互作用は小さい。そのためフェナレニルのラジカルとしての性質が十分に残ることが予想され、分子間においてもフェナレニル間で相互作用を求めると考えられる。期待される分子配列を考えた場合、互い違いに真上に重なる可能性がある (Figure 4)。この場合、スピンは分子内・分子間で反強磁性的に相互作用し、2本鎖のスピンラダーを実現することができるはずである。また今回、*as*-IDPL の単分子の電子構造を実験的に明らかにするためにスピン密度の高い炭素を保護した tBu_4 - Ar_2 -*as*-IDPL (**3**) についても合成した。(Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$) 合計6つのかさ高い置換基を導入することにより、基本骨格である *as*-IDPL を立体的に強固に保護できる。さらにフェナレニル部位が分子間で接近することを阻害できるため、*as*-IDPL の単分子の電子構造を調べるのに適していると考えた。

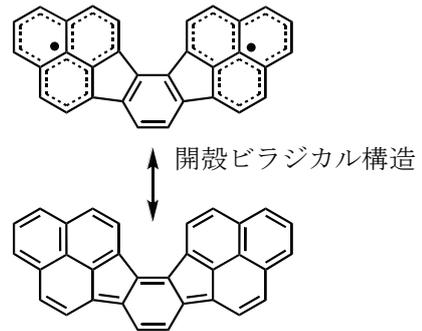


Figure 3. *as*-IDPL の構造

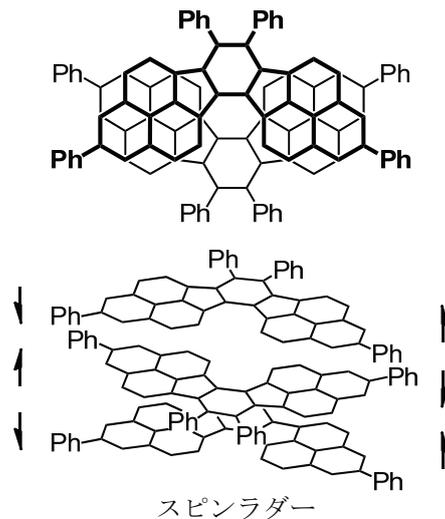
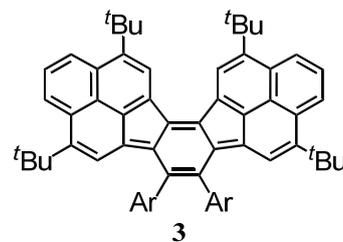


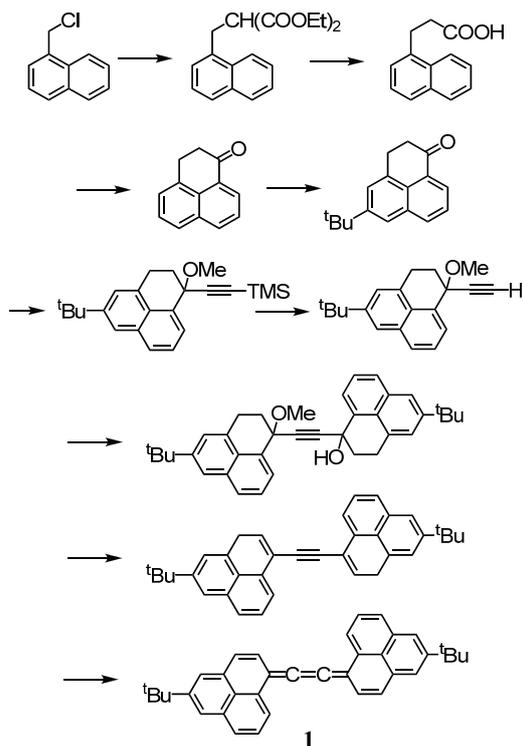
Figure 4. Ph_4 -*as*-IDPL **2** において想定される重なり様式



4. 研究成果

(1) tBu_2 -BPLE (**1**) の合成および物性

以下の Scheme 1 に従い計 9 段階で **1** を合成することに成功した。得られたビスフェナレニル **1** の UV スペクトルを測定した (Figure 5)。溶液状態の UV スペクトルは、620 nm に鋭い吸収 ($\epsilon: 1.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) を与えた。このことから、**1** の HOMO-LUMO ギャップは光学的に 2.00 eV であると見積もられた。また KBr ペレットを用いて固体状態の UV スペクトルを測定したところ、最長吸収波長が溶液状態と比べて 54 nm 長波長シフトした。このことから、結晶中で化合物が分子間で弱く相互作用していることが示唆された。



Scheme 1. **1** の合成経路

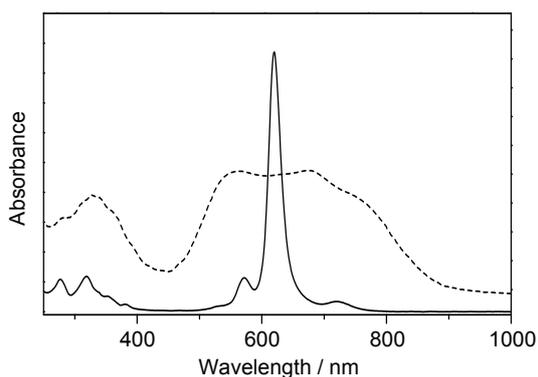


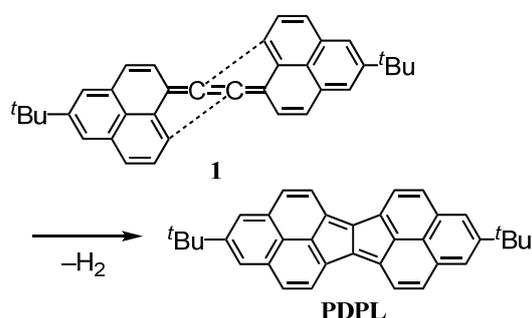
Figure 5. **1** の UV スペクトル
(実線：ジクロロメタン。点線：KBr)

酸化還元挙動を調べるためにサイクリックボルタンメトリー法を用いた測定をおこなった (Table 1)。可逆な4段階の酸化還元波が観測されたことから、**1** の一電子および二電子の酸化・還元状態がそれぞれ安定であることが考えられた。第一酸化電位と第一還元電位の差 ΔE は1.47 Vであり、**1** の HOMO-LUMO ギャップは電気化学的に1.47 eV であると見積もられた。

Table 1. **1** の酸化還元電位

$E_2^{\text{ox}} / \text{V}$	$E_1^{\text{ox}} / \text{V}$	$E_1^{\text{red}} / \text{V}$	$E_2^{\text{red}} / \text{V}$
+0.34	0.00	-1.47	-1.83

化合物 **1** を用いて電荷移動錯体の作成を試みた。 I_2 を酸化剤として用い、H 字管を使って酸化および結晶化をおこなった。溶液の色の変化などから酸化体は生成したと考えているが、残念ながら X 線結晶構造解析に適した単結晶を得ることはできなかった。また $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を酸化剤として用いた場合、トルエン溶液から単結晶を得ることができた。しかし X 線結晶構造解析から観測された構造は、BPLe 骨格とは異なり PDPL 骨格であった (Scheme 2)。この原因としては、中央のアセチレン部位 (クムレン部位) を立体的に保護しなかったことが挙げられる。今後、酸化剤や溶媒および結晶化の方法を検討することで、X 線結晶構造解析に適したらせん配列の単結晶を得ることができると期待している。

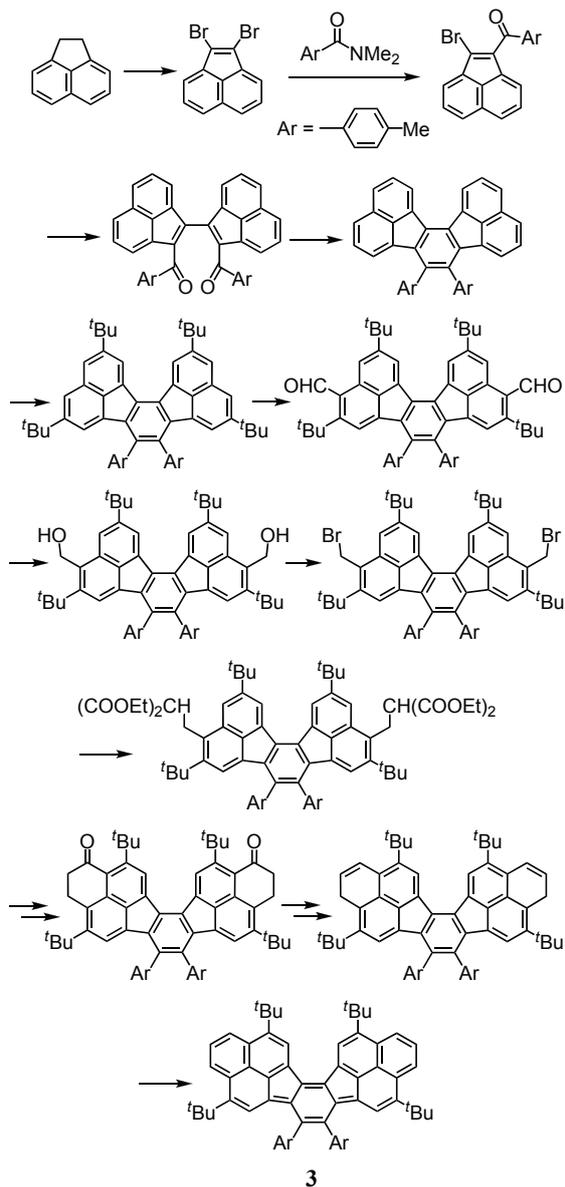


Scheme 2. **1** の構造変化

(2) *as*-IDPL (**2**, **3**) の合成および物性

まず *as*-IDPL の単分子としての電子構造を調べるために、 $\text{tBu}_4\text{-Ar}_2\text{-as-IDPL}(\mathbf{3})$ の合成をおこなった。Scheme 3 にしたがって計 15 段階で合成することができた。初めに左右のユニットを構築し、それらを Ullmann カップリングを用いて繋ぎ、続いて McMurry カップリングによって中央のベンゼン環を形成させた。**3** については立体保護用として tBu 基を置換したのちにフェナレニル部の構築をおこなった。ラダー構造の構築を狙った誘導体 **2** については tBu 基を導入せず、そのままと同様の方法でフェナレニル部の構築をおこなった。両 *as*-IDPL 誘導体とも最後に *p*-chloranil を用いた脱水素反応をおこなうことで目的分子へと導いた。得られた *as*-IDPL **3** について UV スペクトルを測定した。1245 nm にブロードなピークが観測され、量子化学計算 (分子軌道計算 INDO/S CI 法) と比較から HOMO-LUMO 遷移に帰属できた。

スピン電子構造を調べるために **3** の粉末サンプルについて SQUID を用いた磁化率測定をおこなった。磁化率 χ を温度 0-300 K、磁場 1 T で測定した (Figure 7)。 χT - T プロットから温度が上昇するとともに χT の値も上昇することがわかった。これは、温度上昇に伴い熱励起三重項種の割合が増えるためである。



Scheme 2.3 の合成経路

つまり *as*-IDPL **3** の基底状態は一重項種であることが予想された。今回の測定では低温域で χT の値がゼロにならない。これは、キュリー則 ($\chi T = \text{Const.}$) に従う常磁性種が存在するためである。この常磁性種は、**3** 由来のモノラジカル種であると考えた。この不純物に関してはトルエン溶液の ESR 測定から、*as*-IDPL の 2 つのフェナレニルのうち一方が酸素等からの攻撃によって壊れて生じたモノラジカル種であることがわかった。測定結果のプロットのフィッティングには、ビラジカル種由来の部分に Bleaney-Bowers 式を使い、モノラジカル種のところにキュリーワイス則を使った。測定試料全体を 1 としたときのビラジカル種とモノラジカル種の割合をそれぞれ f_1 , f_2 とすると、全体では以下のように書ける。

$$\chi T = f_1 \frac{2N_A g_1^2 \mu^2}{k_B} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)} + f_2 \frac{CT}{T - \theta}$$

フィッティングの結果から、 $f_1 = 0.345 \pm 0.002$, $f_2 = 0.323 \pm 0.001$, $J = -165 \pm 1 \text{ K}$, $\theta = -0.87 \pm 0.05 \text{ K}$ と見積もられた。なお、 $f_1 + f_2$ が 1 にならないことから、サンプル中に不純物として非磁性種を含んでいることが示唆された。また、 $J < 0$ により、分子内の不対電子間には反強磁性的な相互作用が働いていることがわかり、基底状態は一重項であることが明らかとなった。またその相互作用の大きさは、これまでに知られている構造異性体 *s*-IDPL (*s*-インダセン架橋) 誘導体 (1100 K) の約 1/7 と小さいことがわかった。

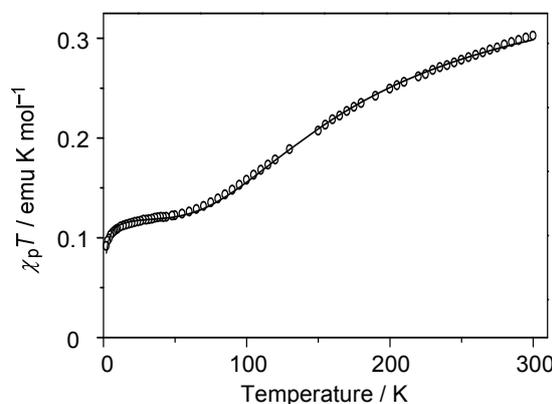


Figure 6.3 の磁化率の χT - T プロット

(丸印：実測、実線：フィッティング)

脱気封管中、**3** のトルエン凍結溶液の ESR スペクトルを測定した。中央にモノラジカル種由来と考えられる大きなピークが観測され、その両端にスピン間の双極子相互作用に起因すると考えられる微細構造が見られた。さらに、159.4 mT のところに $\Delta m_s = \pm 2$ の禁制遷移が見られた。これら結果と上記の磁化率の変化とを併せて考えると、観測された微細構造は系中に存在する熱励起三重項状態のラジカル種由来と考えることができた。微細構造から見積もられるゼロ磁場分裂定数 D , E はそれぞれ 18.43 mT, 3.90 mT であった。 D の値を基に、点双極子近似によりスピン間距離 r を計算したところ 5.3 Å となった。この距離を Figure 7 上に示すと、スピンはフェナレニル上に完全に一様に分布するのではなく、分子の内側に寄っていることが明らかになった。

一方の集積化状態における分子配列を調べるために設計した Ph_4 -*as*-IDPL **2** であるが、

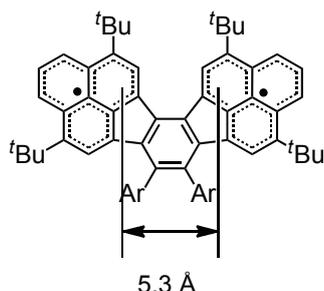


Figure 7. スピン間距離

安定性が非常に低いことがわかった。嫌気下において脱水素反応直後の UV スペクトルを測定をしたが、**3** に類似したスペクトルを観測することができなかった。この結果を踏まえると、**3** において 'Bu 基が置換している位置を立体的に保護することが安定性の向上に不可欠ということがわかる。現在、スピラダー配列の構築を目指して、引き続き実験を進めるとともに、他の架橋鎖を導入したビスフェナレニル類についても設計を試みている。

(3) まとめ

本研究課題では、分子性導体において従来にはない新たな分子配列を構築し、その分子配列の構造的特徴から新たな機能を生み出すことを目的とした。つまり分子構造-配列構造-固体電子物性の相関（構造-機能相関）を利用した機能性分子集合体の開拓をおこなった。今回、特にらせん配列やラダー配列が期待できる分子の設計・合成に注力した。研究期間内にそれぞれの構成分子の合成を達成したものの、両分子を用いた結晶化、さらには目的の配列構造の構築には未だ到達していない。しかしながら両分子の単分子状態における電子構造に関して知見を収集することができた。特に *as*-IDPL は興味深い電子構造を有しており、共役系で繋がれた 2 つのフェナレニル間の磁氣的相互作用は非常に弱く、高いシングレットビラジカル性を有していた。今後は分子の安定性をさらに高めたい。今後は分子の安定性をさらに高めたい。今後は分子の安定性をさらに高めたい。今後は分子の安定性をさらに高めたい。

なお、本研究は大阪大学大学院理学研究科化学専攻の石田恵氏、内田一幸氏、大福容子氏、片田好希氏、清水章弘氏、久保孝史教授、蔵田浩之講師、松本幸三助教との共同研究です。この場を借りて感謝の意を表します。

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・全て査読あり)

① Akihiro Shimizu, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi, Aromaticity and

π -bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 5629-5631.

② Takashi Kubo, Yoshiaki Katada, Akihiro Shimizu, Yasukazu Hirao, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi, Robert C. Haddon, Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of Sterically Unprotected Hydrocarbon Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14240-14243.

③ Akihiro Shimizu, Yasukazu Hirao, Masayoshi Nakano, Takashi Kubo, Experimental consideration of covalent bonding interactions in stacks of singlet biradicals having Kekule structures, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *24*, 876-882.

[学会発表] (計 5 件)

① 内田一幸、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、一次元カラム構造の形成を目指した新規 PAH ラジカルの合成、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3. 26、慶應義塾大学

② 内田一幸、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、無限一次元カラムの構築を目指した PAH ラジカルの合成、第 5 回有機 π 電子系シンポジウム、2011. 11. 25、ホテルアウイーナ大阪

③ 石田恵、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、二つのフェナレニルを *as*-インダセンで架橋した非局在型一重項ビラジカル分子の合成、日本化学会第 91 春季年会、2011. 3. 26、神奈川大学

④ 石田恵、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、二つのフェナレニルを架橋した非局在型一重項ビラジカル分子の合成、第 4 回有機 π シンポジウム、2010. 11. 19、シーパル須磨

⑤ 平尾泰一、石田恵、大福容子、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、Electronic Structures and Solid State Properties of Oligoene-Bridged Bisphenalenyl、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010)、2010. 7. 8、国立京都国際会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 泰一 (HIRAO YASUKAZU)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：50506392