

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810023

研究課題名(和文) シングレットピラジカル性を有する窒素置換多環芳香族炭化水素の合成と電子物性

研究課題名(英文) Synthesis and Electronic Properties of Nitrogen-Containing pi-Systems Substituted by Two Radicals

研究代表者

酒巻 大輔 (Sakamaki, Daisuke)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：60722741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：2つのラジカルが窒素原子を介して相互作用する分子の合成と構造・物性の解明をおこなった。このような分子の例として、トリアリールアミンの2つのアリール基をフェノキシラジカルで置換した分子を合成した。興味深いことに、この分子は室温において電子スピン共鳴(ESR)信号が観測されず、一方でシャープなNMRシグナルが観測された。また、単結晶X線構造解析から、この分子は中央の窒素周りにおいて二本の等価な多重結合が形成されていることが明らかになった。本研究結果は、閉殻電子状態と開殻電子状態のエネルギー差が極めて接近した分子の開発指針を与えるものであると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the structures and the electronic properties of N-containing conjugated molecules having two radical groups. We prepared a novel triphenylamine derivative having two phenoxyradicals appended to the amino nitrogen atom. X-ray single crystal analysis and the NMR and ESR measurements demonstrates the unexpected closed-shell electronic structure and two unusual C-N bonds with multiple-bond character. The theoretical calculations support the experimental results and predicted a small HOMO-LUMO gap originating from the nonbonding character of the HOMO. This study presents a new strategy to construct molecules with a small singlet-triplet energy gap and HOMO-LUMO gap.

研究分野：物理有機化学

キーワード：有機ラジカル ピラジカル 芳香族アミン アザアセン

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族芳香族炭化水素 (PAHs) は、 sp^2 炭素が平面的に連結した分子群である。これらはグラフェンの部分構造とみなすことができ、また構造に依存した特異な物性を示すことから、近年有機合成化学および物性化学の両面において盛んに研究が行われている。PAHs の構成元素はいずれも sp^2 炭素と外周部の水素のみであるため、その物性は分子のトポロジーによって決定される。PAHs の一部は、基底状態に開殻一重項 (シングレットピラジカル) 状態の寄与をもつものが存在することが知られている。その典型的な例はペンタセンに代表されるアセン類であり、これらは開殻一重項特有の低い HOMO-LUMO ギャップを反映し、近赤外吸収や、アンバイポーラーな電荷輸送特性を示すため、有機太陽電池や有機電界効果トランジスタなどへの応用が期待できる。一方、前述したように PAHs の電子状態は平面状炭素骨格の形状によって決まるため、望みの物性を示す PAHs を得るためには目的の炭素骨格を実際に合成できるかどうかがキーポイントとなる。しかしながら、現在の有機化学においては、炭素-炭素結合の生成に用いられる反応は限られており、任意の平面状炭素骨格を構築することは一般に困難である。一方、アザアセンに代表されるような PAHs の炭素原子の一部を窒素原子に置き換えた分子群が存在し、これらはさまざまな反応によって収率良く合成可能であることが知られている。一般にアザアセンのような窒素置換多環芳香族の基底状態は閉

殻一重項である。しかし、これらの窒素原子は容易に修飾可能であり、この部分にスピン密度が非局在化する中性ラジカルを置換した場合、平面骨格上にラジカルスピンを導入することが可能である。この手法を用いることで、基底状態にシングレットピラジカル性を有するアセンやジグザク端を持つナノグラフェンの窒素置換アナログ分子を構築可能であると考えられる。(図1)

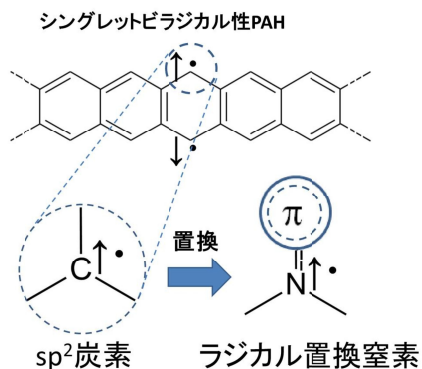
2. 研究の目的

平面状縮合多環芳香族炭化水素 (PAHs) の sp^2 炭素原子の一部を、ラジカルスピンを有する窒素原子で置き換えることによって、アセン類やジグザク端を持つナノグラフェンなどの基底状態にシングレットピラジカル性を有する PAHs の含窒素アナログ分子を開発し、それらの構造および電子状態といった基礎的な性質を明らかにする。さらに、期待される小さな HOMO-LUMO ギャップおよび一重項-三重項ギャップを利用することにより、通常の閉殻分子系では実現困難な特異な光・電気・磁気特性を示す有機エレクトロニクス材料への応用を目指す。

3. 研究の方法

本研究の対象であるピラジカル性含窒素共役系分子の基本的な合成戦略について述べる。まずモチーフとなる PAHs に対して、その炭素原子のいくつかを窒素原子で置換された分子を合成する。その後、スピンの非局在化するようにラジカル置換基を窒素上に導入することで、モチーフである PAHs の窒素置換マルチラジカルが得られる。この際、窒素原子の位置を制御することで基底状態を一重項にできると考えられる。本手法は非常に簡便で汎用性が高く、さまざまな骨格をもった窒素置換 PAHs が構築可能である。合成した分子群の電荷移動特性の評価に際しては、Flash-Photolysis Time Resolved Microwave Conductivity (FP-TRMC) 法を積極的に用いる。本手法は電極を用いない電荷移動度評価法であり、一般的な手法で必要な製膜や蒸着といったプロセスが不要かつ微量のサンプルで測定可能であるため、有機ラジカルなどの不安定化合物の電荷移動特性評価に非常に適している。本研究では、合成した分子の電荷移動特性を、FP-TRMC 法によって評価した後、有望なものに対して FET などのデバイスを作成することで、効率的な特性評価を行う。

4. 研究成果



4-アミノフェノキシラジカル
窒素上にスピンが非局在化

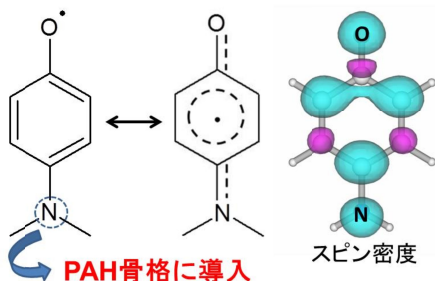


図1 研究概略

(1) 2つのラジカルが窒素原子を介して相互作用する分子の合成と構造・物性の解明をおこなった。このような分子の例として、トリアリールアミンの2つのアリール基をフェノ

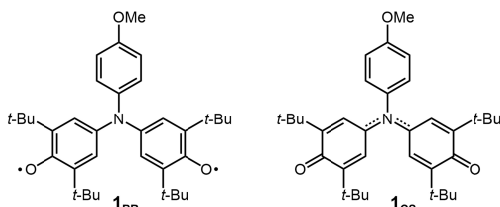


図2 分子1

キシラジカルで置換した分子1を合成した。興味深いことに、この分子は室温において電子スピン共鳴(ESR)信号が観測されず、一方でシャープなNMRシグナルが観測された。

また、単結晶X線構造解析から、この分子は中央の窒素周りにおいて二本の等価な多重結合が形成されていることが明らかになった。

この分子は特異な結合様式を反映し、最高被占軌道(HOMO)が完全な非結合性軌道となることが密度汎関数法計算およびモデル分子に対するヒュッケル分子軌道計算によって示された。

本研究結果は、閉殻電子状態と開殻電子状態のエネルギー差が極めて接近した分子の開発指針を与えるものであると考えている。本研究結果は独国化学雑誌 *Angew. Chem. Int. Ed.* に報告した。

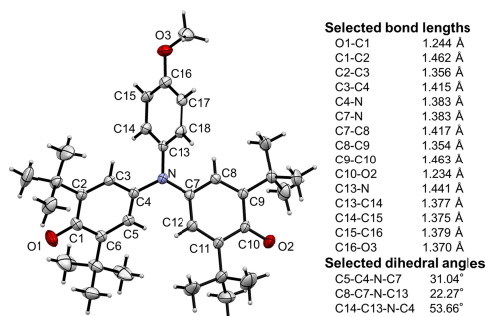


図3 分子1の結晶構造

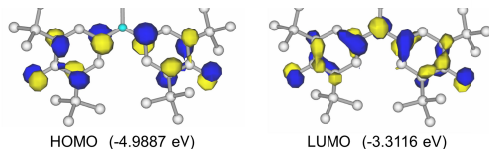


図4 分子1のフロンティア軌道

(2) ビラジカル性含窒素平面 共役系分子として、インドロカルバゾールに2つのフェノキシラジカルを導入した分子の合成に成功した。この分子は、可視領域から近赤外領域に至るまでの幅広い吸収スペクトルを示した。また、電気化学測定の結果から、低い

第一酸化電位および高い第一還元電位を示したことから、狭いHOMO-LUMOギャップを有することが明らかになった。 -150 における凍結溶液の電子スピン共鳴測定から、明確なスピン三重項種の存在を示すスペクトルが観測されたが、粉末サンプルのSQUID測定よりこの分子の基底状態はスピン一重項であることが示された。

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8件)

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, K. Kuwada, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, and S. Seki, AIE Active Triphenylamine-Benzothiazole Based Motifs: ESIP or ICT emission, *RSC Adv.*, 査読有、6巻、2016、26941 - 26949

DOI: 10.1039/C6RA02417C

K. Oda, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, and H. Shinokubo, Fully-Substituted 1,3-Butadienes as π -Conjugated Linkers between Pyrenes, *Chem. Lett.*, 査読有、45巻、2016、403 - 405

DOI: 10.1246/cl.151181

A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, Synthesis and Characterization of 6,13-Diamino-Substituted Pentacenes, *Chem. Eur. J.*, 査読有、22巻、2016、2165 - 2170

DOI: 10.1002/chem.201503996

D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, A Double Hetero[4]helicene Composed of Two Phenothiazines: Synthesis, Structural Properties, and its Cationic States, *Chem. Commun.*, 査読有、51巻、2015、17237 - 17240

DOI: 10.1039/C5CC07680C

S. Kato, Y. Serizawa, D. Sakamaki, S. Seki, Y. Miyake, H. Shinokubo, Diversity-Oriented Synthesis of Tetrathia[8]circulenes by Sequential C-H Borylation and Annulation, *Chem. Commun.*, 査読有、51巻、2015、16944 - 16947

DOI: 10.1039/C5CC06921A

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai, S. Seki, Efficient Solid State Emission via Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIP) with 2-(2'-Hydroxy) Benzothiazole (HBT) and Fluorene Motifs, *RSC Adv.*, 査読有、5巻、2015、80283 - 80296

DOI: 10.1039/C5RA17980G

H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, Nitrogen-Embedded Buckybowl and its Assembly with C_{60} , *Nat. Commun.*, 査読有、6巻、2015、8215

DOI: 10.1038/ncomms9215

D. Sakamaki, S. Yano, T. Kobashi, S. Seki,* T. Kurahashi, S. Matsubara, A. Ito,* K. Tanaka, A Triphenylamine with Two Phenoxy Radicals Having Unusual Bonding Patterns and a Closed-Shell Electronic State, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有、54巻、2015、8267 - 8270

DOI: 10.1002/anie.201502949

(3)連携研究者
無し

〔学会発表〕(計2件)

小橋 紀之、酒巻 大輔、関 修平、非局在型ラジカルを導入した含窒素平面 共役分子の合成と電子的性質、第25回基礎有機化学討論会、2014年9月7日~9日、東北大学

酒巻 大輔、関 修平、ダブルヘリセン構造を有するヘテロアセン二量体の合成とそのラジカルカチオン種の構造・物性、第26回基礎有機化学討論会、2015年9月24日~26日、愛媛大学

〔図書〕(計0件)

記入例

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/%7Emole
ng_06/index-j.htm](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/%7Emole%20ng_06/index-j.htm)

6. 研究組織

(1)研究代表者

酒巻 大輔 (SAKAMAKI, Daisuke)

京都大学・大学院工学研究科・特定助教

研究者番号： 60722741

(2)研究分担者

無し