

平成21年 4月27日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19350022
 研究課題名 (和文) 外部環境応答型の電子スピン構造を有する有機ラジカルの合成
 研究課題名 (英文) Syntheses of organic radicals having electronic-spin structures corresponding to outer environmental atmosphere
 研究代表者
 森田 靖 (MORITA YASUSHI)
 大阪大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：70230133

研究成果の概要：

分子骨格全体に広く非局在化した電子スピンを有し空気中でも安定な中性ラジカルである 6-オキソフェナレノキシルに着目し、電子供与性分子や相補的水素結合が可能な核酸塩基類等を結合させた中性ラジカルを合成した。そして、溶液状態における溶媒や温度変化、光照射などに応答した分子内電子移動の動的な挙動や、電子スピンの非局在化様式を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 11,300,000 | 3,390,000 | 14,690,000 |
| 2008年度 | 4,400,000 | 1,320,000 | 5,720,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,700,000 | 4,710,000 | 20,410,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：開殻分子、フェナレニル、オキソフェナレノキシル、電子スピン、非局在性、電子移動、ソルバトクロミズム、サーモクロミズム

1. 研究開始当初の背景

開殻有機分子は、電子スピン密度分布の様式により「局在型」と「非局在型」に分類できる。TEMPO を代表とする空気中でも安定な無数のニトロキシド型中性ラジカルは、「スピン局在型」に分類される。一方、高い安定性と分子骨格全体に広く非局在化した電子スピンを有する中性ラジカルについての研究例はごく少ない。我々は、奇交互炭化水素フェナレニルが有する電子スピンの高い「非局在性」に着目し、種々の化学修飾を行った。その結果、外部環境変化に連動した

各種の動的な電子スピン物性を創成した。有機合成を基盤にしたこれらの研究成果は、世界的にも希少な成功例として高く評価されている。

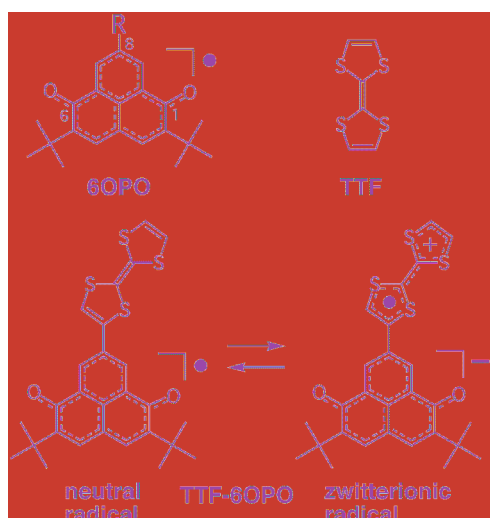
2. 研究の目的

これまでの成果をより深化・発展させ、開殻有機分子を基盤にした次世代有機材料の基礎を切り拓くことが目的である。本研究では、非局在型の電子スピン構造を有する安定な開殻有機分子である 6-オキソフェナレノキシル (6OPO) の電子受容性に着目し、電子

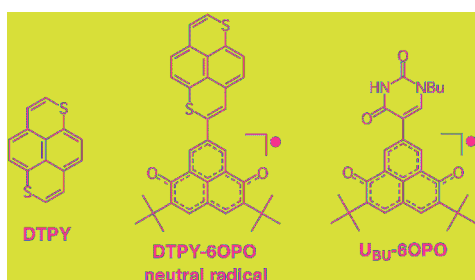
供与性分子や相補的水素結合が可能な核酸塩基類等を結合させた中性ラジカルを合成する。そして、溶液状態における溶媒や温度変化、光照射などに応答した分子内電子移動や、会合挙動による電子スピン構造の動的な挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

6-オキソフェナレノキシル (6OPO) は空気中でも高い安定性を有する中性ラジカルであり、高度なスピン非局在性と電子アクセプター性を有している。正のスピン密度分布を有する 8 位の炭素原子へのさまざまな置換基の導入は、置換基の電子構造に由来する電子的な摂動効果が分子全体の電子スピン構造に大きく影響する可能性を秘めている。我々は、代表的な電子ドナー分子であるテトラチアフルバレン (TTF) を 8 位に導入した



誘導体 **TTF-6OPO** を設計・合成し、溶媒変化や温度変化によって分子内電子移動が引き起こされ、スピン中心移動やソルバト/サーモクロミズム現象を示すことをこれまでに見出してきた。また、6OPO 系に分子内水素結合が可能な水酸基を導入した中性ラジカルを合成し、分子内プロトン移動に起因する互変異性化と電子スピン密度分布のトポロジー的対称性の変化に関する基本的性質について検討してきた。このような研究を背景にし、本研究では 6OPO を基盤にした以下の 2 種類の中性ラ



ジカル系を設計・合成し、各種 ESR や電子スペクトルの測定や量子化学計算を行うことで基本的な電子スピン構造や動的電子スピン物性について検討した。

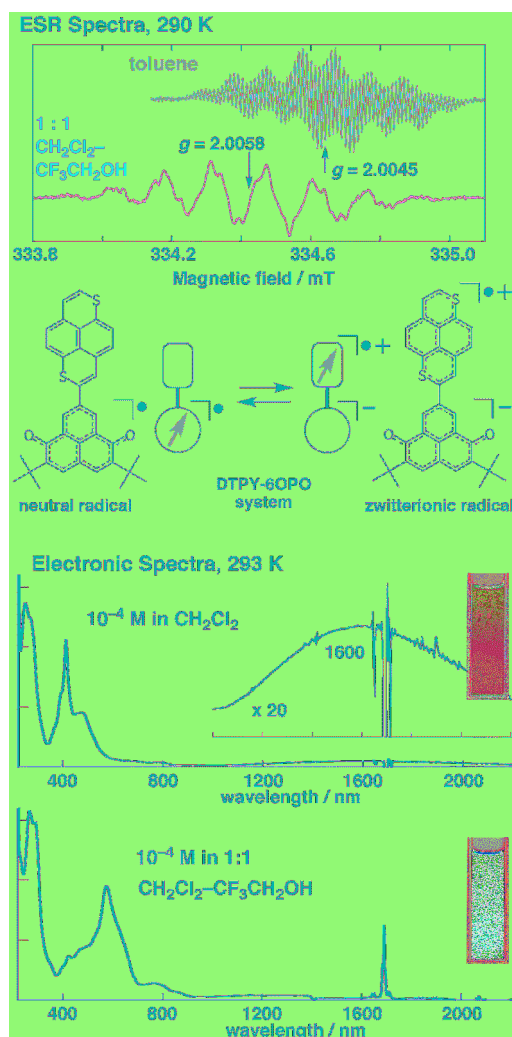
(1) 1,6-ジチアピレン (DTPY) を 6OPO に結合させた中性ラジカル **DTPY-6OPO**

(2) *N*-ブチルウラシルを 6OPO に結合させた中性ラジカル **U_{BU}-6OPO**

4. 研究成果

(1) **DTPY-6OPO** 系

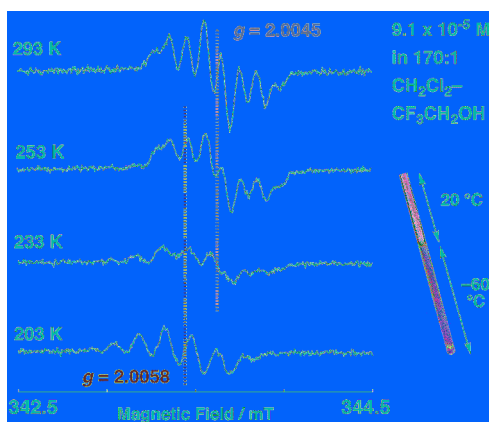
DTPY は、TTF と同程度の電子ドナー性と TTF に比べて低エネルギーの吸収を有する 18 π 電子系芳香族化合物であり、酸化還元により明瞭な色調変化を示す。我々が独自に開発したこの電子ドナーを C₆₀ 誘導体に結合した DTPY-C₆₀系が、ピレン-C₆₀系に比べて長い電荷分離状態を有していることが最近報告され、光物性の観点からも DTPY が注目され始めている。**DTPY-6OPO** は、**TTF-6OPO** の合成手法を応用することで、市販品から合計 14 段階で合成することができた。空気中でも高い安定性を有している黒色粉末であり、分



解点は摂氏 300 度以上であった。

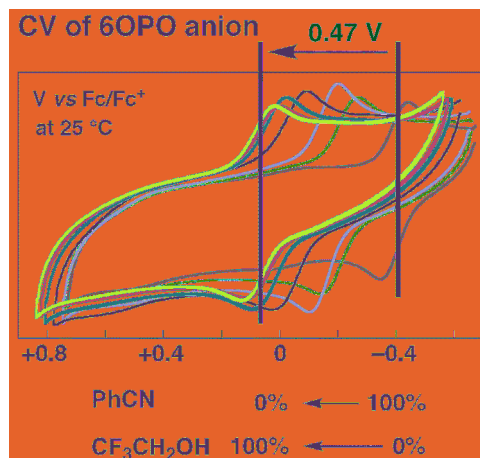
① 溶媒による電子スピン構造の制御：**DTPY-6OPO** をトルエンに溶解させ各種の ESR 測定を行った。その結果、電子スピンの大部分は 6OPO 骨格上に存在し、6OPO に類似した中性ラジカル構造体であることがわかった。一方、19:1 塩化メチレン-トリフルオロエタノール (TFE) 混合溶媒に溶解させたサンプルについて各種の ESR 測定を行った。その結果、この条件下では DTPY ラジカルカチオン種 (両性イオン型ラジカル構造) に由来する ESR シグナルが観測され、DTPY 部から 6OPO 部への分子内電子移動とそれに伴うスピン中心移動現象の発現が見出された。このような動的挙動は、溶媒変化に伴う電子スペクトルの挙動においても示唆される結果が得られ、**DTPY-6OPO** 系においてもソルバトクロミズム現象が発現した。

② 温度変化に伴う電子スピン構造の制御：**DTPY-6OPO** を 170:1 塩化メチレン-TFE 混合溶媒に溶解させた。室温付近ではオレンジ色を呈していたが、 -60°C 付近の低温では青紫色に変化し、サーモクロミズム現象が発現した。各種の ESR 測定の結果、それぞれの温度条件下では、中性ラジカル構造 (室温付近) と両性イオン型ラジカル構造 (低温) を有しており、両構造が温度に依存して 100% 相互変換することがわかった。



③ アルコール系溶媒 (TFE) の電子的効果の解明： TFE の存在がこれらの動的電子スピン物性において重要な役割を担っていると考えられる。塩化メチレンと TFE の誘電率の差がほとんど無いことから我々は、6OPO のカルボニル酸素部分に対する TFE の水酸基の分子間水素結合に起因した静電的な効果が発現していると考えた。そして、この効果を定性的に明らかにするために、量子化学計算による電子アクセプター性の相違について検討した。その結果、2カ所のカルボニル酸素部分にそれぞれ 1 個ずつ TFE を水素結合させたモデル系構造体の方が、低い SOMO のエネルギー準位を有していること

がわかった。すなわち、TFE の添加と水素結合により、6OPO の電子アクセプター性が向上することを示唆している。6OPO の酸化還元電位における TFE の添加効果に関する実験結果は、この計算結果を実証している。



④ 光照射による電子スピン構造の制御：**DTPY-6OPO** の塩化メチレン溶液に紫外光を照射し、吸収スペクトルの時間変化を観察した。光照射に伴い 350~500 nm の吸収強度が減少し、500~800 nm の吸収強度が増加し、上記手法で別途合成した両性イオン型ラジカル種のスペクトルと類似したスペクトルを与えた。ESR スペクトルの測定結果もこの結果を支持しており、DTPY 部位から 6OPO 部位に光照射により分子内電子移動が起きたと考えられる。照射波長依存性等について詳細な検討が今後必要である。

(2) $\text{U}_{\text{BU}}\text{-6OPO}$ 系

多重水素結合能を有する π 電子系置換基として核酸塩基であるウラシル誘導体が置換した中性ラジカル $\text{U}_{\text{BU}}\text{-6OPO}$ を設計した。量子化学計算から求めた電子スピン密度分布は、核酸塩基部位にも電子スピンの非局在化していることを示唆しており、分子間水素結合が電子スピン構造に大きく影響を与えると予想された。 $\text{U}_{\text{BU}}\text{-6OPO}$ は、Stille 型交差カップリング反応を鍵反応として用いることで、市販品から合計 14 段階で合成することができ、黒褐色粉末として得られた。 -30°C 程度の冷却条件下においては、空気中でも高い安定性を有していた。希釈トルエン溶液における各種の ESR 測定を行った結果、電子スピンのウラシル部位にも非局在化していることが明らかになり、核酸塩基誘導体を含む初めての「スピン非局在型」の中性ラジカルであることがわかった。用いる溶媒や溶液の濃度を変化させることで、ウラシル部での自己会合や動的な電子スピン構造が期待できる。現在検討中である。中性ラジカル前駆体の水酸基体の X 線結晶構造解析に成功した。

ウラシル部の官能基を含む水素結合により二次元ネットワーク構造が形成されていた。

以上の研究成果は、TEMPO を代表とする「スピン局在型」のニトロキシド型中性ラジカルでは実現が不可能な特異な電子スピン物性を具現化している。そして、不対電子が分子骨格全体に一定のトポロジック的対称性を持って広く非局在化している中性ラジカルの設計・合成と動的な電子スピン物性に関する研究の深化に大きく貢献している。また、「スピン非局在型」の有機中性ラジカルを含む開殻分子系の光化学反応はこれまで報告例が無く、未開拓の研究領域であった。太陽電池への応用が期待されているポルフィリン誘導体やピレン類、C₆₀類を構成官能基として有する電子ドナー／電子アクセプター連結型誘導体は、例外無く閉殻の分子系である。本研究成果をさらに発展させることで、従来には無いまったく新規な電子物性の発現が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計18件)

- ① "Curve-Structured Phenalenyl Chemistry: Synthesis, Electronic Structure, and Bowl-Inversion Barrier of a Phenalenyl-Fused Corannulene Anion", Nishida, S.; Morita, Y.; Ueda, A.; Kobayashi, T.; Fukui, K.; Ogasawara, K.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14954–14955 (査読有)
- ② "Oxophenalenoxyl: Novel Stable Neutral Radical with a Unique Spin-Delocalized Nature Depending on Topological Symmetries and Redox State", Morita, Y.; Nishida, S.; Kawai, J.; Takui, T.; Nakasuji, K., *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 507–517 (査読有)
- ③ "Curved Aromaticity of a Corannulene-Based Neutral Radical: Crystal Structure and 3D Unbalanced Delocalization of Spin", Morita, Y.; Ueda, A.; Nishida, S.; Fukui, K.; Ise, T.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2035–2038 (査読有)
- ④ "Thermochromism in an Organic Crystal Based on the Co-existence of σ - and π -Dimers", Morita, Y.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Kitagawa, H.; Kishida, H.; Okamoto, H.; Naito, A.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Shiro, M.; Sasaki, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K., *Nature Mater.* **2008**, *7*, 48–51 (査読有)
- ⑤ "Hydrogen-Bond Interaction in Organic Conductors: Redox Activation, Molecular Recognition, Structural Regulation, and Proton-Transfer in Donor-Acceptor Charge-Transfer Complexes of TTF-Imidazole", Murata, T.; Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Fukui, K.;

Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10837–10846 (査読有)

〔学会発表〕(計19件)

- ① "π電子拡張型フェナレニルラジカルの新展開", 森田 靖, シングレットビラジカルの化学と展望, 2009年3月5日～6日, 分子科学研究所
- ② "Material Challenges for Air-stable Neutral Radicals with Polynuclear Benzenoid Structures", Morita, Y., Okazaki Conference: From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications, 2009年2月21日～23日, 分子科学研究所
- ③ "Air-stable Organic Neutral Radicals: From Dynamic Electronic-spin Natures to Chemical Batteries", Morita, Y., International Symposium on Molecular Conductors (ISMC2008), 2008年7月23日～25日, 分子科学研究所
- ④ "A New Trend in Purely Organic Open-shell Molecules: π-Extensions and Multi-step Redox Abilities of Phenalenyl Systems", Morita, Y., 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12), 2007年7月22日～27日, 兵庫県立淡路夢舞台国際会議場

〔図書〕(計1件)

- ① "空気中でも安定に取り扱うことができる有機中性ラジカル: スピン非局在型の電子スピン構造と動的な電子スピン物性の創成", 森田 靖, 『機能材料』2008年7月号 Vol. 28, No. 7, 13–20, シーエムシー出版

〔産業財産権〕

○出願状況(計5件)

名称: 温度検知組成物およびその利用
発明者: 森田 靖、岡藤武治、山岸英雄
権利者: 国立大学法人大阪大学、岡藤武治、株式会社カネカ
種類: 特許権
番号: 2007-303760
出願年月日: 平成19年11月22日
国内外の別: 国内

〔その他〕

新聞報道: 「有機分子結晶 温度で濃淡変化 阪大・大阪市立大開発」, 日本経済新聞 2007年11月26日(月)朝刊12版19面
ホームページ:
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakasuji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 靖 (MORITA YASUSHI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 70230133