

平成22年6月2日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750098

研究課題名 (和文) マルチ化された一重項ビラジカルの合成と構造・物性解析

研究課題名 (英文) Synthesis, structure, and physicochemical properties of singlet biradical oligomers

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)：リン複素環構造を有する一重項ビラジカルは室温・空気中という通常の環境で取り扱い可能な安定分子である。この一重項ビラジカル構造を同一分子内に複数個導入した「オリゴ (ビラジカル)」を合成してその基本物性を解析したところ、ビラジカルユニット間に空間を介した特異な相互作用が発現することを見出した。この性質を利用すれば、従来の設計指針にとらわれない斬新な分子エレクトロニクス材料を開発できると期待される。

研究成果の概要 (英文)：Several P-heterocyclic singlet biradicals can be handled in the air at ambient temperature, which is desirable for exploration of novel materials. Oligo(biradicals) containing catenated two and three biradical units were successfully synthesized as stable crystalline compound, and showed considerable through-space interaction between the biradical units. These findings indicate that the singlet biradicals are promising to develop novel materials for molecular electronics without accumulation of π -conjugated planar structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：有機機能物質

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機電子材料・安定ラジカル・電子移動・開殻構造・バンド形成・

1. 研究開始当初の背景

(1) ビラジカルは同一分子内にほぼ独立にふるまうラジカル中心を二つ有する化学種である。通常は三重項が基底状態であるが、電子摂動の大きな元素や置換基を導入することによって一重項を基底状態とする誘導体

を合成することができる。一重項状態でありながらビラジカルとしての性質を示す化学種については古くから興味もたれ、分子構造に関する新たな理解を与える研究対象である。さらに、一重項ビラジカルの特徴である特異な開殻電子状態は、容易に電子移動パ

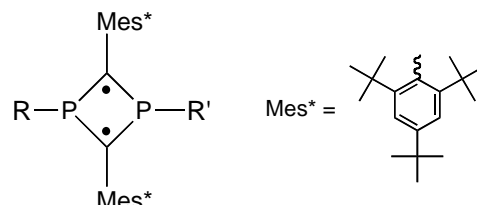
スを形成することが期待され、新たな有機電子材料のコンポーネントとして興味深いものである。しかし、ビラジカルは通常極めて不安定でその取り扱いには困難である。種々の置換基を導入したビラジカルが合成されているが、その寿命は非常に短い。そのため、分子構造の解析や分光学データの収集は特殊な測定条件によって可能ではあるものの、機能性材料に応用することは大変困難である。高い安定性を有する一重項ビラジカルは、拡張されたパイ電子系構造を組み込むことによって合成することは可能であるが、このような分子ではパイ電子系の特徴が大きく反映されるために、一重項ビラジカルの性質を直接評価することは難しくなる。一重項ビラジカルについてよりダイレクトな知見を得るためには、パイ電子系拡張とは別に、比較的小さな分子サイズで一重項ビラジカルを安定化できる手法をとることが望ましいと思われた。

(2) 一重項ビラジカルを安定化するためには、高周期典型元素を導入することが一つの方法である。このことにより、通常の有機分子構造にかなり大きな電子摂動を与えることができる。このような効果を与えるもので、かつ、構造の同定が容易になる元素がリンである。すなわち、リン原子の電子対がエネルギーの高いビラジカル分子軌道と相互作用することによって、ビラジカル構造が大きく安定化される。さらに、このような電子効果に加えて、かさ高い置換基を導入することによる速度論的安定化も組み合わせれば、非常に安定な一重項ビラジカルを得ることができる。申請者らは、このようなリン原子の電子摂動効果とかさ高い置換基の立体保護効果を巧みに組み合わせた分子系を構築する独特の合成手法を見出しており、それによって空气中でさえも取り扱い可能な一重項ビラジカルを合成出来ることを確立していた。そして、このようなリン含有一重項ビラジカルの分子構造や、高い電子供与性などの基礎物性について独自の知見を得ていた。

2. 研究の目的

- (1) 一重項ビラジカルは特異な開殻電子状態を有している分子種である。すなわち、エネルギー差の小さい HOMO と LUMO にある割合で電子が反平行に収容されている状態である。このような状態を利用することによって、従来知られていない新規な機能性物質が開発できるものと期待される。このような一重項ビラジカルを用いる機能性物質を創製する着眼点として、リン原子を組み込んだ複素環型一重項ビラジカルの高い電子供与性を利用する研究を計画した。
- (2) リン複素環ビラジカルである 1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルは、フェロセン

よりも低い電位に酸化電位を示す、電子供与性の高い分子系である。このような高い電子供与性を示す分子ユニットを集積させることによって、特異な開殻電子状態を反映するユニークな電子物性の発現が期待できる。本研究では、リン複素環一重項ビラジカルとして 1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルを用い、この分子構造を適切なリンカー構造で連結した「マルチビラジカル」化合物を合成し、その物性解明を目的とした。



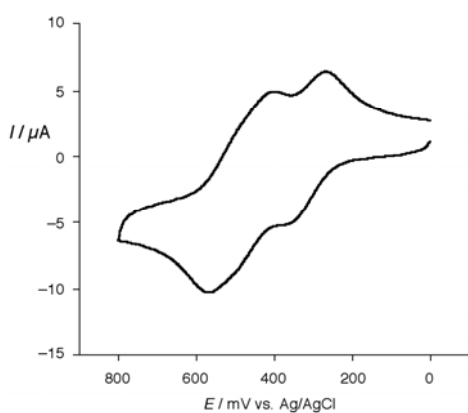
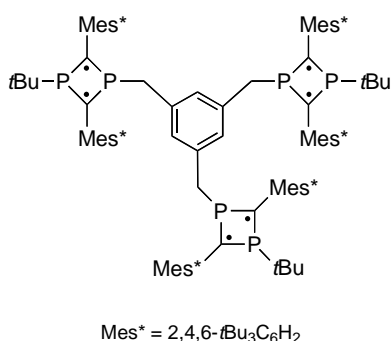
3. 研究の方法

- (1) リン・炭素三重結合化合物と有機リチウム試薬によって熱力学的に安定な 4 員環アニオン種を調製し、これにハロゲン化アルキルを作用することによってリン複素環一重項ビラジカルを構築できる。このとき、極めて安定な一重項ビラジカルはベンジル型置換基をリン原子上に導入した場合に得られることがこれまでの知見から明らかになっている。このことを踏まえ、連結部位としてオリゴメチレンベンゼン骨格を用いることとした。
- (2) 上述のように、リン原子の不飽和結合の特微的な反応性を利用して調製したリン複素環アニオンをオリゴ (ハロメチル) ベンゼンと反応させることによって、ベンジル型構造をリンカーとしたマルチビラジカルの合成を試みた。
- (3) 得られたマルチビラジカルの構造解析と光・電気化学特性の測定を行った。また、得られたオリゴ (ビラジカル) 誘導体のモデル分子を用いて、立体構造に関する DFT 計算を行った。

4. 研究成果

- (1) 項目 3 の (2) 示す合成によって、同一分子内にビラジカルユニットを二つまたは三つ導入したマルチビラジカルを合成単離することに成功した。得られたマルチビラジカルはいずれも空气中で 1 年以上分解しない程の高い安定性を示した。各種分光学測定により、オリゴ (ビラジカル) の構造に関する知見を得た。NMR 測定を行ったところ、4 員環ビラジカル構造が保たれていることが確認された。
- (2) 合成したオリゴ (ビラジカル) の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ビラジカルユニット間に明確な共役系はないものの、ビラジカルユニットが一つの誘導体と比

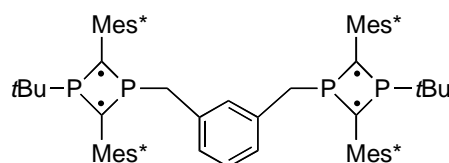
べて僅かにレッドシフトが見られた。このことから、ビラジカルユニット間に空間を經由した相互作用が発現していることが推測された。続いてオリゴ(ビラジカル)の酸化還元特性をボルタンメトリー法により測定したところ、分子内のビラジカルユニット数に応じた数の酸化ポテンシャルが観測された。すなわち、ビラジカルユニットを二つ導入した誘導体では可逆性の良い酸化ポテンシャルが二つ、ビラジカルユニットが三つ含まれた誘導体では三つの酸化ポテンシャルが観測された。これまでの知見から、観測された酸化電位において、電子はラジカル中心から放出されていることが確認された。



(3) 上記の分光データおよび酸化還元特性は、ビラジカルユニット間に空間を經由した電子的相互作用が発現していることを示している。この相互作用は、ビラジカルユニット間に明確な共役構造が存在していないこと、また連結部位であるベンゼン環構造も明確な共役系とはならないことから、空間を介した経路によって発現していると考えられる。また、相互作用の大きさが、ビラジカルユニットの空間的距離に依存することが推測される。

(4) ビラジカルユニットを二つ有する化合物のX線構造解析を行ったところ、ビラジカルユニットが互いに空間的に近い位置に存

在するコンホメーションをとっているが明らかとなった。一方、結晶構造においては、ふたつのビス(ビラジカル)がリンカー部分であるベンゼン環部位についてコンタクトしている様子が解析されたものの、その距離は4オングストローム弱程度であり、明確なパッキング効果によるコンホメーションである可能性は低いことが示唆された。すなわち、ビラジカル部位に発現する相互作用が空間を介していることを示す分子構造である可能性が高いといえる知見である。モデル分子の理論計算においては、ふたつのビラジカルユニットがアンチ型に配置しているコンホメーションがエネルギー的に有利であることが示唆されている。このことも、X線構造がビラジカルユニット間の空間的相互作用の発現を支持するデータであることを示していると思われる。



QuestTime® C1
TFFA0000-C014 2.0.E6.02.01A
C:\Program Files\QuestTime\QuestTime-C014-C014

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6件)

- ① S. Ito, S. Kusano, N. Morita, K. Mikami, M. Yoshifuji, "Ligand effect of bulky 2,2-dialkyl-1-phosphaethenes on Au-catalyzed cycloisomerization of 1,6-enynes and lactonization of pent-4-ynoic acids," *J. Organomet. Chem.*, **695**, 291–296 (2010). 査読有
- ② S. Ito, T. Momozaki, Y. Kishimoto, J. Abe, F. Iwahori, "Demonstrations of NMR Quantum Information Processing Utilizing ³¹P Nuclei of Phosphorus Heterocycles," *Chem. Lett.*, **38**, 1194–1195 (2009). 査読有

③ S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, III, "Modeling the Direct Activation of Dihydrogen by a P₂C₂ Cyclic Biradical: Formation of a Cyclic Bis(P-H I⁵-phosphorane)," *Inorg. Chem.*, **48**, 8063–8065 (2009). 査読有

④ S. Ito, H. Miyake, M. Yoshifuji, Study on Synthesis and Structure of Sterically Demanding 6-Phosphafulvenes," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **184**, 917–927 (2009). 査読有

⑤ S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, III, "Catenation of 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl Units Having 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl Protecting Groups and *P*-*sec*-Butyl Group in the Ring," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, 488–495 (2009). 査読有

⑥ S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, III, "Poly(Biradicals): Oligomers of 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl Units," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6418–6421 (2008). 査読有

〔学会発表〕(計6件)

① 小林 誠、三浦穰史、三上幸一、伊藤繁和、ビフェニル骨格を連結部位とするリン複素環一重項ピラジカルオリゴマーの合成と性質、日本化学会第90春季年会、平成22年3月27日、近畿大学(東大阪)

② 三浦穰史、森田 昇、伊藤繁和、吉藤正明、Anthony J. Arduengo, III、ヒドリド試薬に寄る1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの特異なアニオン化、日本化学会第90春季年会、平成22年3月29日、近畿大学(東大阪)

④ 伊藤繁和、三浦穰史、森田昇、吉藤正明、リン複素環一重項ピラジカル誘導体と水素化アルミニウムリチウムとの反応、第36回有機典型元素化学討論会、平成21年12月12日、鳥取

⑤ 三浦穰史、森田 昇、伊藤繁和、吉藤正明、1-*s*-ブチル-1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの集積化によるポリ(ピラジカル)誘導体の合成と性質、日本化学会第89春季年会、平成21年3月29日、日本大学理工学部(船橋)

⑥ 伊藤繁和、安定なリン複素環一重項ピラジカルオリゴマーの合成と特異な分子内相互作用(招待講演)、分子研研究会、平成21年3月6日、岡崎

〔その他〕

ホームページ等

<http://www010.upp.so-net.ne.jp/mainc-at/h/index.html>

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