

1 研究課題名: スピン非局在型有機中性ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明

2 研究者氏名: 森田 靖

グループメンバー: 福井晃三(平成 15 年 1 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日)
槇 優 (平成 15 年 10 月 1 日～平成 16 年 3 月 31 日)
Md. Taifur Rahman(平成 15 年 11 月 1 日～平成 16 年 10 月 31 日)

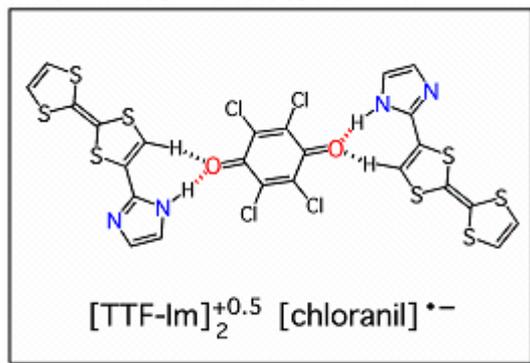
3 研究のねらい:

有機フリーラジカルなどの開殻有機分子は、不安定な短寿命の化学種として認識されてきたが、有効な安定化を施すことにより、新しい機能性材料の源として現在注目を集めている。この分野の研究の基盤を充実させるためには、開殻有機分子の集合化のための新しい設計指針の案出、分子骨格・電子構造的に新規な化合物の開発が不可欠である。本研究課題では、電荷移動錯体中における水素結合の電子的効果に基づく開殻有機分子の合成と物性の制御に着目した研究を行った。また、電子スピンの分子骨格全体に広く非局在化した平面および曲面構造を有する安定な開殻有機分子の合成と、電子スピン密度分布のトポロジー的対称性に着目した物性発現を目指した。その結果、従来から知られていた開殻有機分子では達成されていなかった新しいいくつかの興味深い物理化学的現象を見出し、さらにその機構も明らかにすることができた。

4 研究成果:

4-1 水素結合による開殻有機分子の集合化と金属的電導性の発現

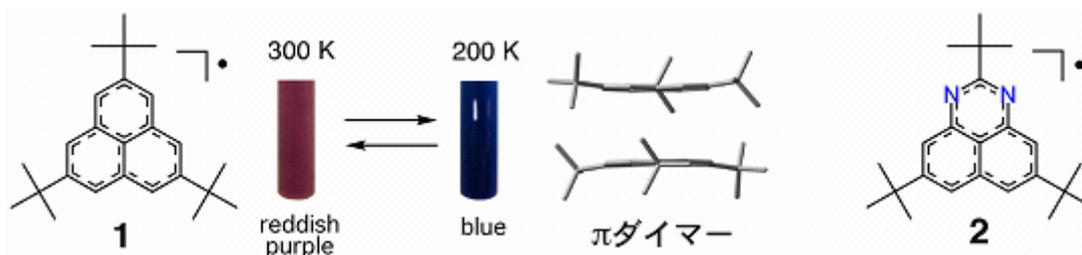
電荷移動(CT)錯体における構成分子のイオン化度は、構成分子個々の電子供与能と受容能の関係によって主に規定されており、その度合いによって錯体の電気伝導性が予想できるほどこれまでの実験結果は蓄積されている。我々は、分子間水素結合を活用することにより、従来の経験則からは電動度の低い半導体あるいは絶縁体になることが予想される構成分子を用いても、高電動性を発現する新しい分子設計指針を提唱した。すなわち、CT錯体中における水素結合の電子的な効果を利用し、構成分子の組成とイオン化度を制御するというアイデアである。さらに、この電子的効果を活用した水素結合型の分子性金属の創出にも成功し、新しい有機電子材料開発のための複合物性発現に向けた研究の端緒を切り開いた。



4-2 電子スピンの関与したサーモクロミズムと作用機構の分子レベルでの解明

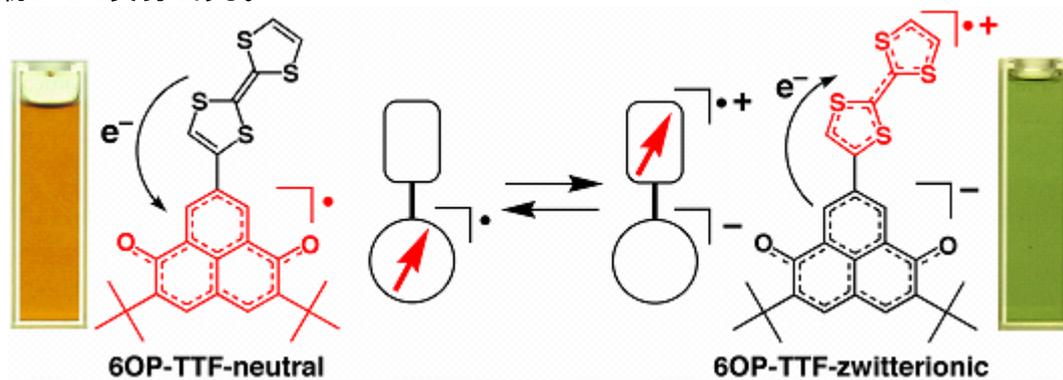
我々が設計・合成した三つの π -ブチル基を有するフェナレニル誘導体 1 およびその骨格上に二つの窒素原子を導入した誘導体 2 は、分子内に広く非局在化した電子スピンと高いスピン分極構造を有し、空気中でも取り扱うことが可能なほど安定な中性ラジカルである。従来の中性ラジカルには無いこのような特徴を反映し、溶液中において 1 および 2 は、サーモクロミズムを伴った興味深い会合挙動を示すことを見出した。ESRやUV-visスペクトルのみならず、開殻分子の研究にはほとんど用いられてこなかった質量分析法や溶液NMR法を積極的に活用した結果、1 では π ダイマーとモノマー間、2 では σ ダイマーとモノマー間にそれぞれ熱平衡が存在することでサーモクロミズムが発現することを明らかにし、中性ラジカル会合体におけるヘテロ原子効果や芳香族性についての初めて議論を展開した。さらに、結晶状態では温度による色の変化を示さない 1

と対照的に、**2** は単結晶におけるサーモクロミズムを示した。詳細な結晶構造解析および単結晶を用いた偏光吸収スペクトルから、その起源を分子レベルで明らかにした。このサーモクロミズムは、連続的な色調変化が特徴であり、開殻有機分子結晶においては世界で初めての例である。色と磁性の二つの因子が外部の熱エネルギーにより制御可能な複合物性を有しており、分子磁気温度センサー等への応用が期待される。



4-3 純有機開殻分子におけるスピン中心移動型のスピンスイッチングシステムの創製

フェナレニルラジカルに二つの酸素原子を置換基として導入した 6-オキソフェナレノキシラジカル(6OP)は、溶液および固体状態での高い安定性に加えて、電子スピンの非局在性と分極性、およびクロラニルと同程度の高い電子受容能を有している。穏和な環境変化によるスピン密度分布のスイッチングの実現を目的として、代表的な電子供与体であるテトラチアフルバレン(TTF)を導入した 6OP-TTF を設計・合成した。電気化学的測定の結果、6OP-TTFは溶媒分子との水素結合またはプロトン化により、TTF部位の酸化電位と6OP部位の還元電位の差が大きく変化することがわかった。このような溶媒効果を強く反映し、トルエン中では中性ラジカル構造を、トリフルオロエタノール中では両性イオン型ラジカル構造を有していた。さらに、混合溶媒中での二種類のラジカル間の温度制御によるスイッチングを検討した結果、50 K というわずかな温度差での100%変換を達成した。純有機開殻分子を基盤としたスピン中心移動型のスピンスイッチングシステムの初めての実現である。



6OP-TTFが示す溶媒変化および温度変化によるスピン中心移動現象と色の変化

4-4 曲面π拡張共役型の安定中性ラジカルの開発とその物性の解明

フラレン C_{60} やカーボンナノチューブの発見により、平面状のπ共役系化合物の世界の他に曲面状のπ共役系化合物の存在が広く認識され、近年その合成や物性がクローズアップされている。これらの分子における曲面π共役電子構造の電子状態や分子間相互作用を解明するために、 C_{60} の部分骨格であるコラヌレンを基盤にした曲面π拡張共役型の中性ラジカルを分子設計した。そして、コラヌレンの曲面π共役系に電子スピンの大きく流れ込んだ中性ラジカルを合成・単離することに初めて成功した。コラヌレン曲面π共役上の電子スピンは、5員環を含む非交互炭化水素構造の特徴からコラヌレンの片側部分に偏る傾向があることを明らかにした。さらに我々は、フェナレニルをコラヌレン骨格に組み込んだ曲面π拡張共役分子を設計し、アニオン体を安定に発生させることに成功した。各種NMR測定および理論計算から、フェナレニルアニオンの性質を色濃く反映した電子構造を有しており、曲面π共役を有するフェナレニルシステムの初めての合

成に成功した。

4-5 ニトロニルニトロキシドの新規な分子間相互作用様式の解明

ニトロニルニトロキシド(NN)は、スピン局在型安定中性ラジカルの代名詞とも言える開殻有機分子システムであり、初めての有機強磁性体の構成成分として広く知られ、関連の論文数は年々加速度的に増加している。私たちは、このNNに関して長年明らかにされてこなかった二つの重要な分子性錯体を見出した。(1)face-to-face型構造を有するNN会合ダイマーの生成:一般的なNN誘導体であるフェニル置換体(PNN)のトルエン溶液は、二分子が会合した三重項ダイマーの明瞭なESR信号を与えた。微細構造および超微細構造の詳細な解析から、反転中心を有するface-to-face型ダイマーであることがわかった。PNN以外のNN系ラジカルも類似の三重項シグナルを常に与える可能性があるため、NNを用いた高スピン分子の研究には、三重項ESRスペクトルの正しい帰属と解釈が不可欠であるという注意を初めて喚起した。(2)NNとヨウ素による分子性錯体の生成:芳香族化合物の酸化剤としてよく用いられるヨウ素分子をPNNのトルエン溶液に共存させると、上記の三重項スペクトルが消失し新たに幅広い吸収が現れた。パルスESRを用いた電子スピンニューテーション法による測定および結合定数や g 値の解析から、この化学種はヨウ素分子によるPNNの酸化反応によって生成すると考えられるジラジカル分子ではなく、スピン量子数 $S = 1/2$ のPNNとヨウ素との分子性錯体(PNN-I) $_2$ であることを明らかにした。

5 自己評価:

開殻有機分子は、そのスピンの広がりにより、スピン局在型と非局在型に分類される。我々の研究対象は主に、スピンが分子骨格全体に広く非局在化している安定な開殻有機分子であり、その合成・単離は、世界的にも希少な成功例となっている。ヘテロ原子効果、トポロジーの対称性、中性ラジカル会合体における芳香族性、スピン中心移動、中性ラジカル単結晶の連続的なサーモクロミズム、曲面 π 拡張共役上のスピンの挙動等、古くから研究されてきたスピン局在型の開殻有機分子には無い基礎化学的にも新しい重要な概念、現象を見出すことができた。また、特許戦略の関係からここには書くことができない重要な成果も得ることができ、当初の目標の多くを達成できたと考える。精密有機合成化学出身の本研究者がこれらの成果を得られた最大の理由は、物理化学で博士号を取得したグループメンバー(博士研究員)と机を並べて毎日密接に議論・研究できたことである。真に学際的な新研究分野を開拓するには、異分野間の緊密な共同作業・研究が不可欠であると再確認した。フェナレニルラジカルをピラミッド型に π 拡張したトリアンギュレン分子をさらに二次元 π 拡張した高スピン非ケクレ型縮合多環芳香族炭化水素の合成については、約半年間試行錯誤した。しかし、その目的遂行のための端緒にも到達できなかった。精密有機合成化学の力量が問われる今後の重要なターゲットであると認識している。

大きな π 電子システムを有しスピンが広く分子骨格全体に非局在化した安定な開殻有機分子についての研究は、世界的に見てもまだ5~6年が経ったところであり、未知の性質、興味深い固体物性の発現の可能性は大いにある。有機合成化学者に課せられた役割は、スピンを基盤にした斬新かつ複合的な物性発現のための分子設計・合成である。スピン非局在型の開殻有機分子に関する研究は、基礎学問的にも応用・物性を指向した研究としても重要であり、今後の有機化学の一つの大きな潮流となると確信する。

最後になるが、本研究課題の推進に大きく貢献してくれた所属研究室の4人の博士後期課程学生が学位を取得し、アカデミック(日本学術振興会特別研究員-PD 2人、広島大学大学院工学研究科助手および大阪市立大学大学院理学研究科助手内定)の道に進んでくれたことは、教育者としても望外の喜びである。

6 研究総括の見解:

長い歴史がある安定な有機中性ラジカルの研究に大きな進展をもたらした。従来不安定とされていたスピン非局在型ラジカルの立体障害による安定化に成功した。これらのラジカルの溶液状態の温度による変化を明らかにし、サーモクロミズムの新しい型を創出した。新しい分子結晶性2次電池の開発など有機物質による電池という新領域を開いた点も高く評価できる。

7 主な論文等:

論文(計12件)

1. "Aromaticity on the Pancake-Bonded Dimer of Neutral Phenalenyl Radical as Studied by MS and NMR Spectroscopies and NICS Analysis", Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530–2531.
2. "Spin Transfer and Solvato-/Thermochromism Induced by Intramolecular Electron Transfer in A Purely Organic Open-Shell System", Nishida, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7277–7280
3. "Hydrogen-Bonded Networks in Organic Conductors: Crystal Structures and Electronic Properties of Charge-Transfer Salts of Tetracyanoquinodimethane with 4,4'-Biimidazolium having Multi Protonated States", Morita, Y.; Murata, T.; Fukui, K.; Yamada, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kitagawa, H.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2739–2744
4. "A Purely Organic Molecular Metal Based on a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex: Crystal Structure and Electronic Properties of TTF-Imidazole-*p*-Chloranil", Murata, T.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Maesato, M.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6343–6346
5. "The First Bowl-Shaped Stable Neutral Radical with a Corannulene System: Synthesis and Characterization of the Electronic Structure", Morita, Y.; Nishida, S.; Kobayashi, T.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1397–1400

特許

「分子結晶性二次電池」

特願2006-47614号

森田 靖、岡藤武治、佐藤正春

受賞

1. 2004-2005年大阪大学英文研究年報(Annual Report)論文100選
受賞題目:A Purely Organic Molecular Metal Based on a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex: Crystal Structure and Electronic Properties of TTF-Imidazole-*p*-Chloranil
Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, *43*, 6343–6346
2. 第2回有機合成化学協会関西支部賞
受賞題目:フェナレニル系安定開殻有機分子の開発
3. Fifteenth International Conference on Organic Synthesis、Very important paper 賞
受賞題目:Stable Phenalenyl Anion Derivatives: Syntheses and Crystal Structures of Hexaazaphenalenyl Anion Salts

招待講演

1. "Exploring Design Criteria for Molecular Conductor: New Roles of Hydrogen Bonding in Charge-Transfer Complex", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、symposium No. 115 entitled "Science and Engineering of the Future with Multifunctional Conducting Molecular Materials"、2005年12月15～20日、米国ハワイ州ホノルル
2. "Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complexes of TTFs Containing Nucleobase or Imidazole Moiety", The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets、2003年9月21～26日、Port-Bourgenay, France