

# フェナレニルを基盤とする新規安定中性炭化水素ラジカルの合成と固体物性への展開

## Syntheses and Solid State Properties of Novel Hydrocarbon Radicals Based on Phenalenyl Radical

(日本化学会推薦)

代表研究者 大阪大学 久保孝史 Osaka University Takashi KUBO

Hydrocarbon radicals are so reactive that the investigation of their properties is confined to in solution and that all hydrocarbon radicals isolated in crystalline form so far have sterically hindered (*i.e.* kinetically stabilized) structures, indicating limited studies on solid state properties of hydrocarbon radicals. Our studies in this project have opened a new avenue of solid state chemistry of hydrocarbon radicals utilizing spin-delocalizing character of phenalenyl radical.

The following results were obtained. 1) A new thermodynamically stabilized hydrocarbon radical (**1**) was prepared and its physical properties were investigated. Small  $\Delta E^{\text{redox}}$  of **1** estimated by cyclic voltammetry suggested that **1** would be a good candidate for a single-component molecular conductor. 2) Singlet biradical molecules (**2-5**) were prepared and isolated in crystalline form. Crystallographic analysis and electronic spectroscopy revealed that **2-5** possessed bi-functionality in covalent bonds, that is co-existence of intra- and inter-molecular spin-spin interactions. 3) A new hydrocarbon radical (**6**) aimed at controlling orbital overlap between molecules was prepared and isolated in crystalline form. A SQUID measurement showed that the radical **6** had a ferromagnetic interaction between molecules.

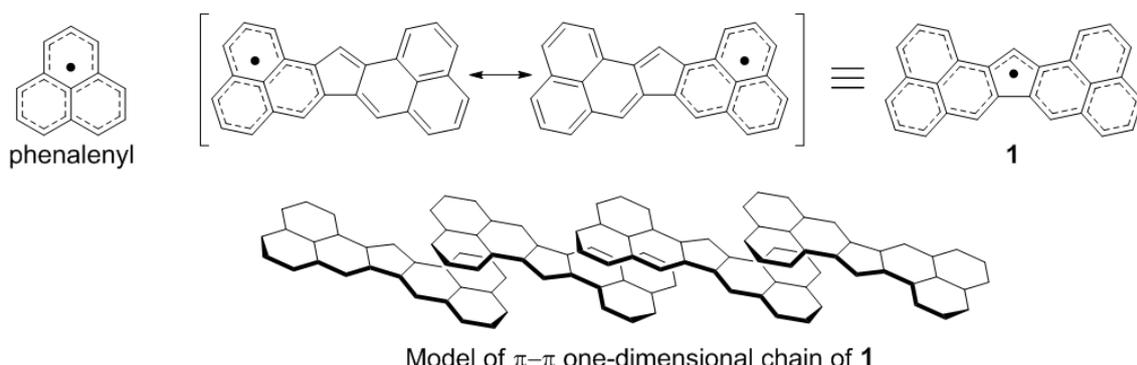
**研究目的** 一般に有機中性ラジカル種は反応活性であり、物性評価は低温マトリクス中や溶液中で行われる事が多い。ヘテロ原子を含む中性ラジカル種の中には例外的に安定に単離される物も存在するが、最も基本的な有機物である炭化水素分子においては、単離されている物はごく数例に留まる。我々は不対電子が分子内で広く非局在化する工夫（熱力学的安定化）を施し、単離可能な安定炭化水素ラジカルの創出に関する研究を行う。熱力学的安定化を施したラジカル種は、結晶中で分子間の強い不対電子間相互作用に起因する物性を与え、溶液では得られない知見が数多く得られると期待される。これまでに単離されている炭化水素ラジカルはすべて立体的に嵩高い構造を有しているため分子間相互作用が小さいが、我々はフェナレニルと呼ばれる縮合多環炭化水素を基盤として、分子間に相互作用が生まれるような中性ラジカル種を新規に分子設計・合成し、炭化水素ラジカルの固体物性の化学を拓くことを目指す。

### 研究結果

#### 1) 熱力学的安定化を施した新規炭化水素ラジカルの創出

フェナレニルは溶液中では $\sigma$ 結合を形成した二量体を与えるが、ラジカル種との平衡にあり、比較的安定な化学種である。その安定性の原因は不対電子の高い非局在性にある。そのフェナレニルを2つ有した化合物**1**は、不対電子がより非局在化することによりさらなる安定化が期待さ

れ、嵩高い置換基が無くても単離できると期待される。また、その高い平面性から分子が $\pi$ スタックする事が期待され、一次元鎖を形成した場合には半充填のバンド構造が得られ金属的挙動を示す可能性もある。



化合物 **1** は文献既知である 6-ブロモ-2,3-ジヒドロフェナレンを出発物質として、4 段階で合成した。化合物 **1** は電子スピン共鳴 (ESR) により生成を確認し、電子-核二重共鳴 (ENDOR) により超微細結合定数を導出し、その値をもとにして ESR スペクトルのシミュレーションを計算により求め、実測スペクトルと比較することにより同定した (Figure 1)。

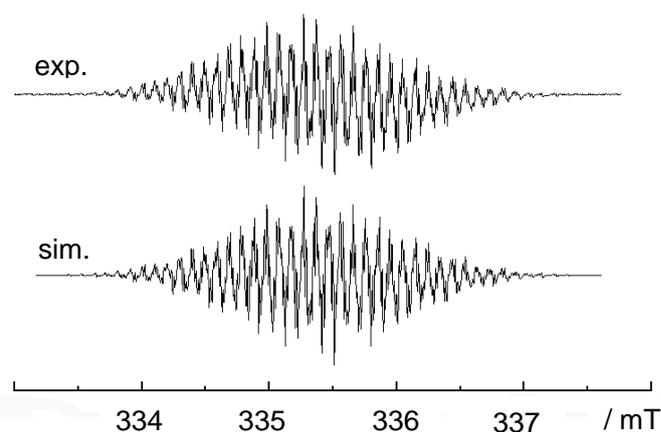


Figure 1. ESR spectra of **1**.

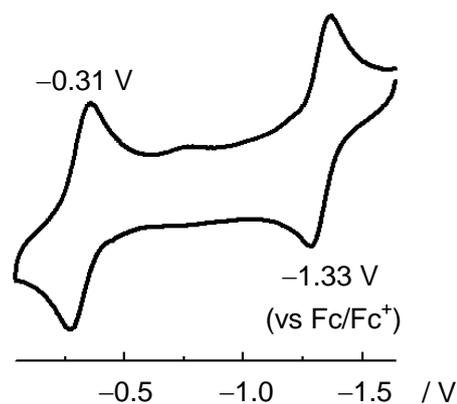
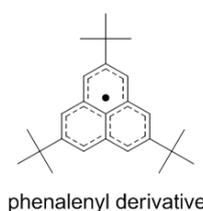


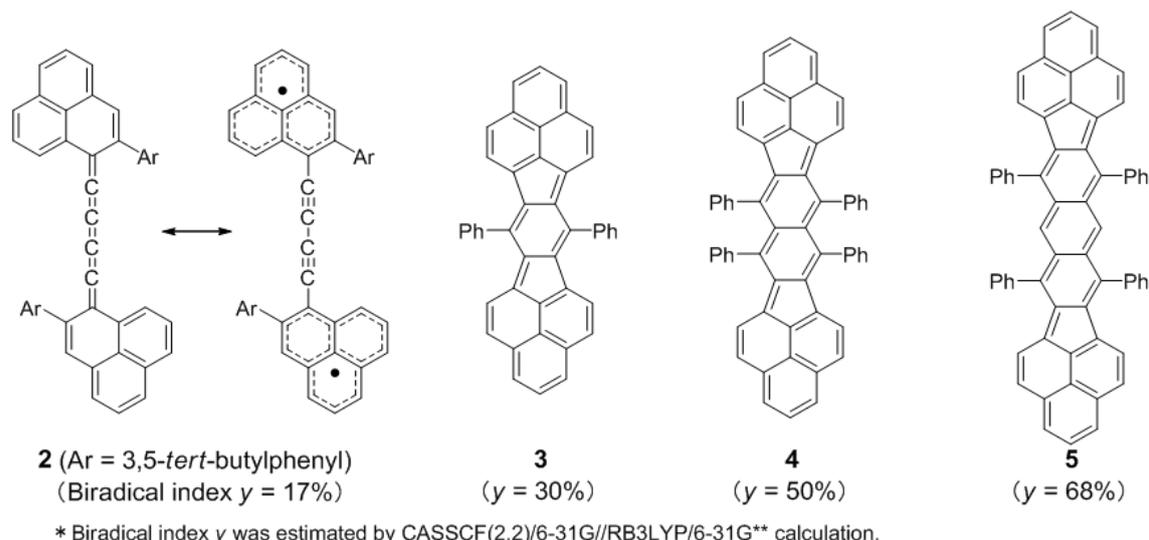
Figure 2. Cyclic voltammogram of **1**.

サイクリックボルタンメトリー (CV) 法により、**1** の電子授受能を調べた (Figure 2)。**1** は可逆な二段階の還元波を与え、ラジカル、アニオン種が安定であることが示唆された。また、還元電位と酸化電位の差 ( $\Delta E^{\text{redox}}$ ) から見積もることができるオンサイトクーロン反発エネルギー  $U$  は約 1.02 V であり、右記フェナレニルラジカル誘導体の値 (約 1.53 V) よりも小さいことから、 $\pi$  共役拡張の効果が現われていると言える。 $U$  が小さいことから、単成分炭化水素導電体の優れた構成成分となりうると期待される。残念ながら化合物 **1** の単結晶はいまだ得られていないが、今後も引き続き単結晶化を試みる。



2) フェナレニルラジカルを分子内で弱く相互作用させた系の創出：一重項ビラジカルの化学への展開

フェナレニルラジカルを分子内で弱く相互作用させると、ラジカル的な性質を保持したケクレ分子を作り出すことができる。このような開殻的電子構造を有する閉殻種のことを一重項ビラジカル種と呼ぶ。一重項ビラジカルは一般には非常に反応活性な化学種であり、低温マトリクス中で観測されるに留まることが多い。すなわち一重項ビラジカルの化学は単分子の化学がほとんどである。最近我々は、一重項ビラジカルをフェナレニルを用いて熱力学的に安定化させ、結晶として単離へと導き、一重項ビラジカルの分子集合体の化学という新たな展開を図りつつある。



二つのフェナレニルを配した上記化合物 **2**~**5** は、不対電子が全てペアリングしたケクレ構造のほかに、フェナレニル環に不対電子が存在するビラジカル構造を書くことができる。基底状態におけるビラジカル構造の寄与は、量子化学計算で容易に見積もることができ、**2**~**5** のビラジカル性は図に示した通りである。通常のケクレ分子は数%程度のビラジカル性しか有していないことから、**2**~**5** が大きなビラジカル性を有していることが分かる。ビラジカル性が比較的大きな化合物 **3** のこれまでの研究から、分子集合状態において不対電子が分子内と分子間で相互作用している（分子内と分子間の相互作用が共鳴している）という、従来のケクレ分子には無い特徴が示唆されていた。今回、ビラジカル性が **3** よりも小さい領域と大きい領域にある分子を新たに合成し、一重項ビラジカルの不対電子間相互作用を精査することにした。

化合物 **2**, **4**, **5** はそれぞれ 10 段階、12 段階、14 段階で合成した。**3** 同様、**2**, **4**, **5** は結晶中でフェナレニル環がきれいに重なり合って積層した  $\pi$ - $\pi$  無限次元鎖を形成していた。面間距離は炭素の van der Waals 半径の和を下回っていたことから、分子間に強い不対電子間相互作用が働いていることが明らかとなった (Figure 3)。また、結晶の電子スペクトルは溶液のスペクトルに比べ長波長シフトしており (Figure 4)、分子内と分子間で不対電子間相互作用が共存することにより、次元鎖内で共役が伸長しているような効果が生まれていることが明らかとなった。

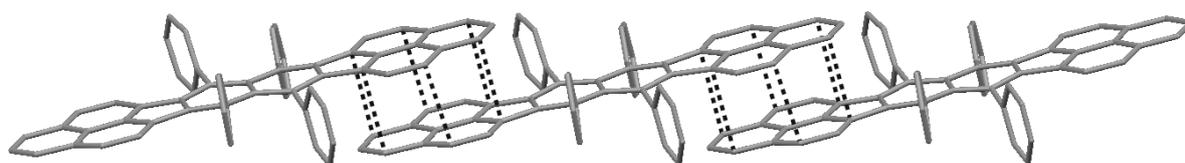


Figure 3 Crystal structure of **4**. Hashed lines denote the overlap of phenalenyl rings.

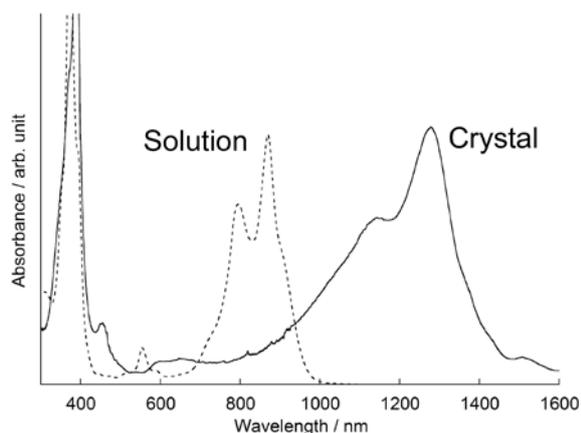


Figure 4. Electronic spectra of **4**.

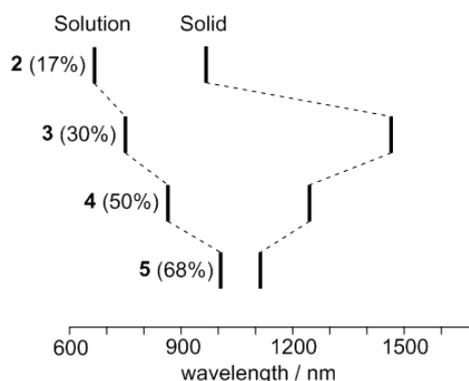


Figure 5. Absorption maximum  $\lambda_{\max}$  of **2–5**.

化合物 **2**~**5** の最長吸収波長  $\lambda_{\max}$  を Figure 5 にまとめた。溶液の  $\lambda_{\max}$  は、ビラジカル性が増大するにつれ長波長部にシフトしている。これは、ビラジカル性が大きくなると分子内の不対電子間の相互作用が小さくなり、HOMO–LUMO ギャップが小さくなるためであると解釈できる。一方、固体の  $\lambda_{\max}$  は奇妙な挙動を示している。**2** から **3** に至る過程では、一旦長波長部へ吸収がシフトするが、**4** になると再び短波長部へシフトし始める。この挙動は、次のように解釈できる。まず、一次元鎖内では分子内と分子間で不対電子間相互作用が共存していると考えられる。その場合、一次元鎖の吸収エネルギーは、分子内の不対電子間相互作用 ( $J_1$ ) と分子間の不対電子間相互作用 ( $J_2$ ) のバランスに影響されると予想される。最もバランスが整った場合、すなわち  $J_1 = J_2$  のとき (結合交代のない無限ポリエンに相当) に、吸収帯は最も長波長領域に現れると予想される。**2**~**5** で見られた現象は、 $J_1 > J_2$  の領域から  $J_1 = J_2$  を通って  $J_1 < J_2$  の領域へと至る過程を見ている可能性が高い。

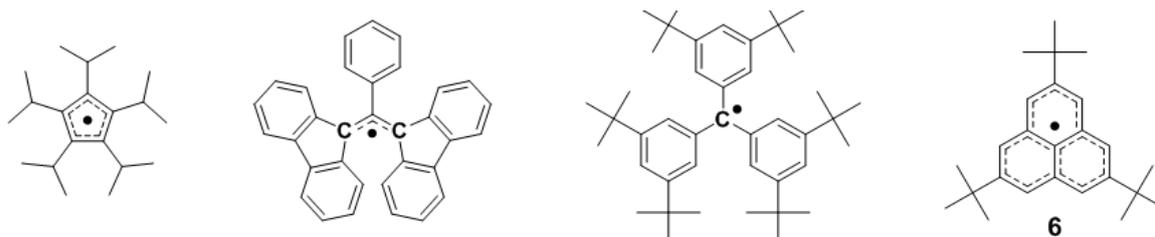


Figure 6. Spin–spin interactions in the one-dimensional chain of the singlet biradicals. Bold lines denote the bonding interaction between spins. Co-existence of  $J_1$  and  $J_2$  is represented by the resonance of  $J_1$  and  $J_2$ .

一重項ビラジカルは、基底状態がケクレ構造とビラジカル構造の共鳴状態にあるため、分子内の不対電子間相互作用 ( $J_1$ ) が弱く、そのため分子が集合化した際、分子間にも不対電子間相互作用 ( $J_2$ ) を求めることが明らかとなった。不対電子間の結合性相互作用は共有結合とみなすことができ、一重項ビラジカルは集合状態において、分子内と分子間に共有結合を共存させる系であるといえる。この概念は従来のケクレ分子にはないものであり、一重項ビラジカルの新たな特徴を通じて、化学結合の新たな側面を見出したと考えている。

### 3) 軌道の重なりを制御した新規炭化水素ラジカルによる強磁性的相互作用の発現

これまでに結晶の形で単離されている炭化水素ラジカルは 4 例にとどまる。化合物 **6** を除くいずれの分子も、立体的に込み合った構造をしているため分子間に有効な軌道の重なりが見いだし



れず、強磁性的な振る舞いを示した例はない。比較的立体的な込み合いが少ない化合物 **6** においても、結晶中では $\pi$ 型ダイマーを形成し、二つの不対電子間に強い反強磁性的相互作用が働くため、強磁性的相互作用は見出されていない。有機強磁性体はヘテロ原子を含むラジカル分子を構成成分としているものしかなく、いまだ炭化水素強磁性体は得られていないのが現状である。

ヘテロ原子を含むラジカル種では、強磁性的相互作用を発現させるために静電相互作用や水素結合をうまく利用し、 $\alpha$  スピン同士を重ねりよりも $\alpha$  スピンと $\beta$  スピンが重なるように工夫するという戦略がとられている。しかし、炭化水素分子では静電相互作用や水素結合を利用できず、別の指針を組み立てることが求められる。炭化水素分子に働く分子間相互作用で比較的強いものは $\text{CH}-\pi$ 相互作用である。我々はこの相互作用を利用し、分子間で $\alpha$  スピンと $\beta$  スピンがうまく重なる工夫を分子に施すことにした。実際に設計した分子は **7** である。置換基の位置異性体である **6** とは異なり、分子間で $\alpha$  スピン同士が重なりあう配置が取れないことは、あらかじめ分子模型で確かめた。6 段階の反応のあと、脱気封管中トルエンから再結晶することで茶褐色の単結晶を得た。X 線構造解析の結果、予想通り結晶構造は $\text{CH}-\pi$ 相互作用に支配されており、 $\alpha$  スピンと $\beta$  スピンがうまく重なりあう配置をしていた。この重なり配置の場合、Figure 7 のようにスピンは一方向に並び、分子間に強磁性的相互作用が働くと期待される。そこで SQUID 測定を行ったところ、期待通り 2K 以下の領域で強磁性的な振る舞いをすることが明らかとなった。炭化水素ラジカルで強磁性的な振る舞いを示した初の例となり、その意義は大きい。

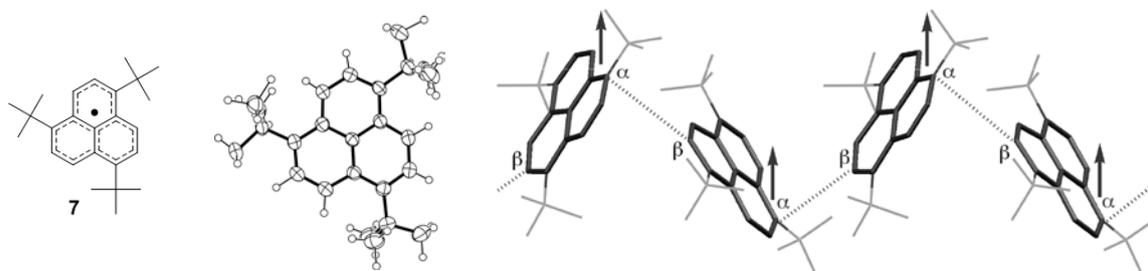


Figure 7. ORTEP drawing (left) and overlap pattern between molecules (right) of **7**.

## 研究発表

### 1) 学会発表 (代表的なもの)

1. フェナレニルのスピン非局在性を利用した一重項ビラジカルの合成と性質。清水章弘・久保孝史・森田靖・中筋一弘。第 37 回構造有機化学討論会、2007 年 10 月 27 日～29 日、北海道大学、ポスター発表
2. フェナレニルを基盤とする非局在型シングレットビラジカルの物性と機能性。久保孝史。日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日～30 日、立教大学、口頭発表 (依頼講演)
3. フェナレニルを基盤とする縮合多環芳香族炭化水素ラジカルの合成研究。片田好希・清水章弘・松本幸三・蔵田浩之・川瀬毅・久保孝史。日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日～30 日、立教大学、口頭発表

4. Strong Intermolecular Spin-Spin Interaction of Phenalenyl-Based Singlet Biradical Having Weak Intramolecular Spin-Spin Interaction. Akihiro Shimizu・Mikio Uruichi・Kyuya Yakushi・Yasukazu Hirao・Kouzou Matsumoto・Hiroyuki Kurata・Takeshi Kawase・Takashi Kubo. *F $\pi$  8, The 8th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems*, 2008年7月21日～25日、グラーツ、オーストリア、ポスター発表
5. ベンゼン環からグラフェンエッジ (ラジカル) 状態を作る。久保孝史。日本物理学会 2008 年秋季、2008 年 9 月 21 日、岩手大学、口頭発表 (依頼講演)
6. アセチレン連結型ビスフェナレニル分子の合成と物性。大福容子・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・川瀬毅・久保孝史。第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日～5 日、大阪大学、ポスター発表
7. 分子性金属の開発を目指した縮合多環芳香族炭化水素ラジカルの合成。片田好希・清水章弘・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・川瀬毅・久保孝史。第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日～5 日、大阪大学、ポスター発表
8. Coexistence of Intra and Intermolecular Spin-Spin Interaction of Phenalenyl-Based Delocalized Singlet Biradical. Akihiro Shimizu・Mikio Uruichi・Kyuya Yakushi・Yasukazu Hirao・Kouzou Matsumoto・Hiroyuki Kurata・Takeshi Kawase・Takashi Kubo. *The International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008*, 2008 年 11 月 10 日～12 日、台北、台湾、口頭およびポスター発表
9. Theoretical and experimental studies on anti-ferromagnetic (open-shell singlet) ground state of polycyclic aromatic hydrocarbons. Takashi Kubo. *Okazaki Conference*, 2009 年 2 月 21 日～23 日、分子研、口頭発表 (依頼講演)
10. 非局在型一重項ビラジカルにおける不対電子間相互作用の実験的考察。久保孝史。2009 年 3 月 5 日～6 日、分子研、口頭発表 (依頼講演)
11. 非局在型一重項ビラジカルの強い分子間相互作用の実験的解明。清水章弘、売市幹大、薬師久彌、平尾泰一、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史。日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日～30 日、日本大学、口頭発表
12. フェナレニルをクムレン架橋した非局在型一重項ビラジカル分子の合成と物性。大福容子・清水章弘・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・久保孝史。日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日～30 日、日本大学、口頭発表
13. 分子性金属の開発を目指した縮合多環芳香族炭化水素ラジカルの合成と物性。片田好希・清水章弘・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・久保孝史。日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日～30 日、日本大学、口頭発表
14. 二つのフェナレニルをアセチレンを介して弱く相互作用させた化合物の合成と物性。青葉充哉・清水章弘・平尾泰一・松本幸三・蔵田浩之・久保孝史。日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日～30 日、日本大学、ポスター発表

2) 受賞 (本テーマに関連するもの)

1. 清水章弘 (D2) ポスター賞。第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日～5 日、大阪大学
2. 清水章弘 (D2) Presentation Award. *The International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008*, 2008 年 11 月 10 日～12 日、台北、台湾

3) 誌上発表

Resonance Balance Shift in  $\pi$ - $\pi$  One-Dimensional Chain of Delocalized Singlet Biradical. Akihiro Shimizu, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Masayoshi Nakano, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Hiroyuki Kurata, and Takashi Kubo\*, *submitted*.