

A1-06 フェナレニルラジカルの高密度共役化

久保孝史(阪大院理)

これまでに我々は、2, 5, 8 位に置換基を導入したフェナレニルラジカル **1** が、置換基の種類によって σ ダイマー、 π ダイマー、一次元鎖のような多様な会合様式を示すことを実験的に明らかにしてきた。具体的には、フェニル誘導体 **2** は結晶中で π ダイマーを形成し、室温で 3.067 Å という非常に短い距離で π - π 接触する。一方、ペンタフルオロフェニル誘導体 **3** は、置換基がフェニル基より大きいにもかかわらず、結晶中では σ ダイマーを形成する。その σ ダイマーは、真空脱気下で 300°C に加熱し冷却すると、 π 積層した一次元鎖へと変化する。また、小さな置換基であるメチル基を導入した誘導体 **4** は、結晶中で σ ダイマーと面間距離の小さな π ダイマーの双方の構造を取りうる。このような多様な会合様式は、置換基同士の相互作用の違いによって理解できることが、これまでの研究から明らかになっている。

そこで最近我々は、面間距離の小さな一次元鎖を構築する目的で、2, 5, 8 位にトリフルオロメチル基を導入した誘導体 **5** を合成した。**5** の再結晶を行ったところ、茶色の針状結晶を得られ、単結晶 X 線構造解析を行った結果、**5** は 3.25 Å の面間距離で等間隔に積層した一次元鎖を形成していることが分かった。また、単結晶を用いた偏光反射測定では、分子積層方向にのみ 820 nm に大きな光電導度が観測され、さらには結晶の ESR スペクトルでは線幅の細い 1 本のシグナルが観測された。

本講演では、**5** の詳細な結果とともに、フェナレニルラジカルの会合における置換基効果について述べ、高密度共役化に至るための戦略を明らかにする。

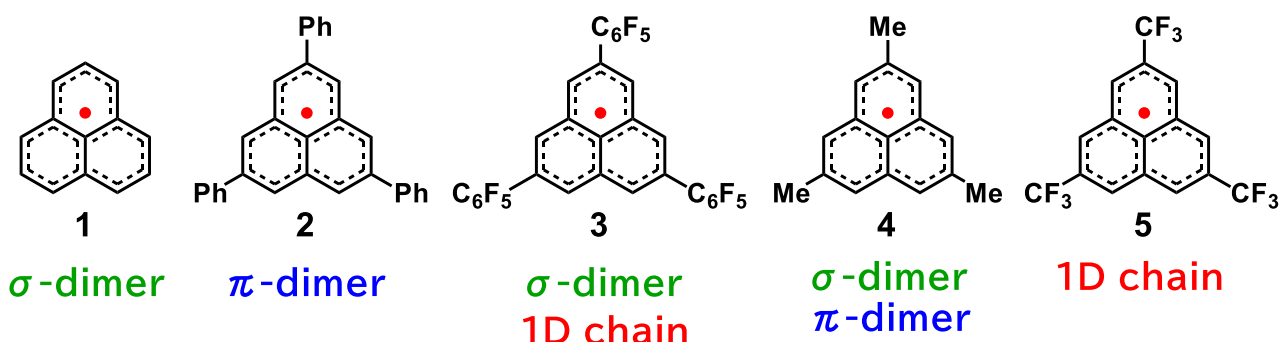


図1 フェナレニルラジカル誘導体とその会合様式

- Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619.
- Mou, Z.; Uchida, K.; Kubo, T.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009.
- Uchida, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Hatano, S.; Inoue, K. *Chem. Asian J.* **2014**, 1823.
- Uchida, K.; Mou, Z.; Kertesz, M.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665.
- Uchida, K.; Kubo, T. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan* **2016**, *74*, 1069.

PROFILE

久保孝史(大阪大学大学院理学研究科)

[学歴・職歴] 1996 年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了、1997 年三菱化学黒崎事業所、2000 年大阪大学大学院理学研究科化学専攻助手、2006 年 6 月同助教授、2006 年 12 月より現職。[専門] 構造有機化学。[受賞] 日本化学会学術賞。[主な著書] 『構造有機化学 - 基礎から物性へのアプローチまで-』編著、東京化学同人。『Physical Organic Chemistry of Quinodimethanes』編著、Springer。[趣味] 読書。