

1P049

## 複数のナフトール/ナフトキシラジカル骨格から構成される 開殻系分子の合成および物性

(阪大院理) 平尾泰一, 丸谷 美紀, 西内 智彦, 久保 孝史

### Synthesis and Properties of Open-Shell Molecules Consisting of Phenols and Phenoxy Radicals

(Osaka Univ.) Yasukazu Hirao, Miki Marutani, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

【序論】プロトン共役電子移動(PCET)とは、プロトンと電子が連動して移動する現象であり、光合成など生体内での電子移動反応に関与しているとされている。PCETの基本的なモデルの一つとして、フェノール/フェノキシル間のプロトンと電子の自己交換反応がある<sup>1</sup>(Figure 1)。この反応では遷移状態において両者間に水素結合が形成され、プロトンと電子が水素結合を介して移動する。本研究では、水素結合が電子移動経路になりうるフェノール/フェノキシル間のPCET反応を分子性導体における新たな電子伝達機構へと応用することを目指した。そこで分子内に複数のPCET活性な骨格をもつ開殻系分子を新たに設計・合成し、水素結合ネットワークを構築、そして分子内電子移動と水素結合間(分子間)PCETの連鎖によって電子伝達を達成することを計画した(Figure 2)。

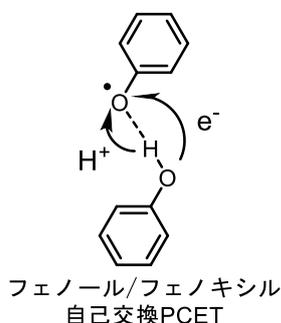


Figure 1.

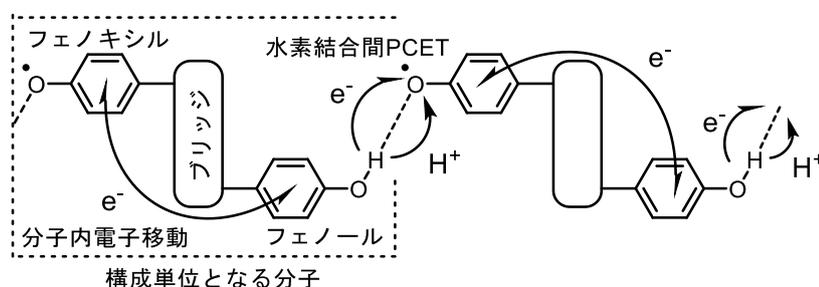


Figure 2. PCET 活性な水素結合ネットワークの概念図

【結果と考察】PCET 活性な骨格としてフェノール/フェノキシルを用いた場合、ラジカル体であるフェノキシルの安定性の低さが問題となる。そこで、はじめにフェノール/フェノキシルに代わる新たな PCET 活性な骨格を設計することにした。求められる条件は、ラジカル体の高い安定性、そして水素結合を組む際に酸素周りの立体障害が少ないことである。ナフトール/ナフトキシラジカルはπ共役系を拡張した結果、フェノール/フェノキシルに比べて少ない保護基でラジカル体のスピン中心を安定化できる可能性があり、水素結合形成時の障害を減らすことができる可能性がある。そこで嵩高い置換基として2位に<sup>t</sup>Bu基、4位にMesityl基を導入したラジカル体 **1** を合成した。**1** は8位が空いているため、水素結合の際の立体障害が小さくなることが期待できる。結晶の単離には至らなかったが、ラジカル体 **1** は十分な安定性を有していることが経時変化の ESR 測定からわかった。

