



令和3年11月17日

マクロ環状骨格を利用した π 単結合性をもつ一重項ジラジカルの安定化

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・独自の手法である「ストレッチ効果」を用いて一重項ジラジカルを長寿命化
- ・一重項ジラジカルの反応性に及ぼす動的溶媒効果（粘性効果）の検証

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科 安倍 学 教授（専門：反応有機化学）の研究グループは、マクロ環状骨格を導入した局在化一重項シクロペンタン-1、3-ジラジカルの長寿命化することができた。このような一重項ジラジカルは、 π 単結合性をもつことが予測され、基礎研究はもちろん、新型材料への応用も期待される。

本研究成果は、イギリス王立化学会の学術雑誌「Chemical Communications」に2021年9月27日に掲載された。

<論文情報>

掲載誌: Chemical Communications

論文タイトル: Long-lived localised singlet diradicaloids with carbon-carbon π -single bonding (C- π -C)

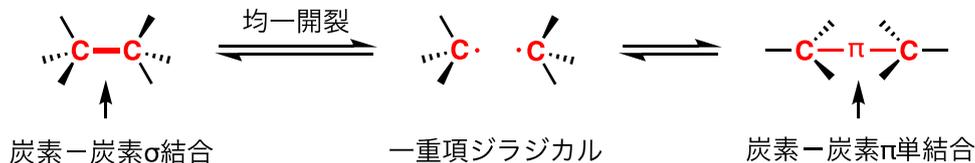
著者名: Zhe Wang¹、Pinky Yadav¹、and Manabu Abe^{1*}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan.

DOI: <https://doi.org/10.1039/d1cc04581d>

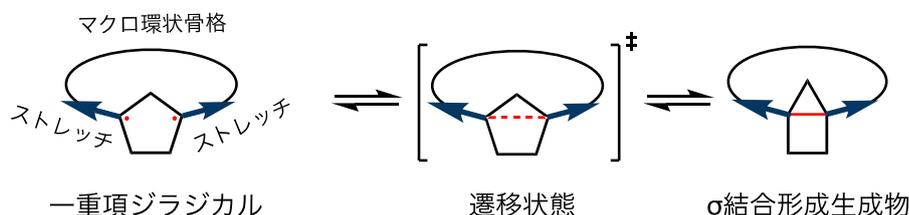
【背景】

2つの不対電子を有する局在化一重項ジラジカルは、分子の形を作る化学結合の均一開裂（ホモリシス、*1）過程に必ず介在する反応中間体であることが明らかにされてきた。その反応性は非常に高く、直ちに炭素-炭素 σ 結合を形成し、より安定な σ 結合形成生成物を与えるため、一重項ジラジカルは極短寿命であり、実験的に捕らえる研究が困難と考えられてきた。化学結合は、 σ 型と π 型が存在することが知られているが、通常、炭素-炭素 π 結合は σ 結合と同時に多重結合を形成する。一重項ジラジカルの化学的な性質を解明できれば、結合開裂の機構をより深く理解できる。また、本研究が注目したシクロペンタン-1、3-ジラジカルは、 π 単結合性をもつため、これまで知られていなかった σ 結合のない炭素-炭素 π 単結合からなる新規結合様式を創出することが可能になる。近年、一重項ジラジカルなどの開殻性分子(*2)は、非線形光学性質をもつことが理論的に予測されており、材料科学の観点からも注目されている。

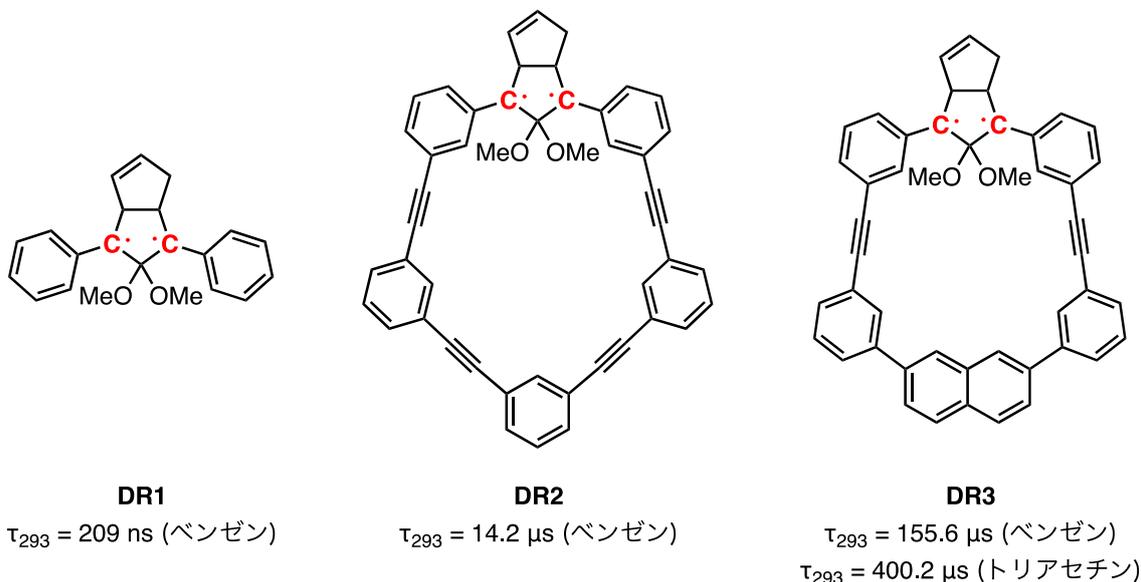


【研究成果の内容】

本研究では、一重項ジラジカルが短寿命である問題点を解決する手法を開発し、その物性調査が十分できる長寿命一重項ジラジカルの発生とその機能開発を目的とした。これまで当研究室で行われてきたジラジカルの基底スピン状態(*3)制御の成果に基づいて、アゾ化合物の光脱窒素反応による発生した短寿命の局在化一重項シクロペンタン-1、3-ジラジカルを、マクロ環状骨格による分子歪みを利用した独自の手法「ストレッチ効果」を用いて速度論的安定化し、長寿命化する、その反応性について調査を行った。



「ストレッチ効果」は、マクロ環状骨格に由来する分子歪みにより、ジラジカルの σ 結合形成方向と反対方向にジラジカル炭素原子を引っ張ることができるため、 σ 結合形成反応の遷移状態と σ 結合形成生成物を不安定化させ、 σ 結合形成反応速度を遅くなり、一重項ジラジカルの速度論的安定化ができる。理論計算の結果により、マクロ環状骨格に由来するストレッチ効果を確認することができ、実験的に一重項ジラジカルの発生を試みた。マクロ環状骨格を有する一重項ジラジカル DR2 は、室温下でのベンゼン溶液中に、マクロ環がない DR1 の寿命 (209 ns) より約 70 倍 (14.2 μ s) 長寿命化することができた。さらに、ナフタレンユニットを導入するマクロ環状骨格を有する一重項ジラジカル DR3 の寿命は、DR1 の寿命より約 750 倍 (156 μ s) 長くなることを見出した。以上の結果から、ストレッチ効果により一重項ジラジカルの速度論的安定化を実験的に達成することができた。



一重項ジラジカルの反応性に及ぼす溶媒効果を検証するため、極性・粘性が異なる溶媒中に一重項ジラジカル DR3 を発生させた。粘性が低いベンゼン溶液中の 156 μs の寿命に対し、粘性が高いトリアセチン溶液中にその寿命が 400 μs と求まったことで、動的溶媒効果（粘性効果）は一重項ジラジカルの反応性を影響することが明らかにされた。

マクロ環状骨格を有する DR2 および DR3 の σ 結合形成生成物は、ストレッチ効果による不安定化させ、室温下で空気に晒すと徐々に酸素と反応して分解する挙動が確認された。一方、マクロ環状骨格を持たない DR1 の σ 結合形成生成物は、室温下で安定に存在できる。ストレッチ効果と溶媒効果をさらに検証・展開することで、一重項ジラジカルの化学をより明らかにし、炭素-炭素 π 単結合の創出が期待されている。また、不安定種を安定化する指針として、ストレッチ効果の応用も期待される。

【今後の展開】

今後は、理論計算によってストレッチ効果が期待できる新たなマクロ環状分子を設計し、合成する。今まで過渡種としてのみ観測された一重項ジラジカルの単離に挑戦し、その反応性と光学材料としての機能を解明することを目指している。

【用語解説】

(*1) 均一開裂：共有結合を形成する 2 つの電子が、開裂により生じた 2 つの断片にそれぞれ 1 つずつ分配されるような開裂形式

(*2) 開殻性分子：不対電子（ラジカル）を持つ化学種

(*3) 基底スピン状態：2 つの不対電子を持つジラジカルは、電子のスピンの向きによって、一重項 ($\uparrow\downarrow$) と三重項 ($\uparrow\uparrow$) の 2 つのスピン状態がある。それらのうち、安定なスピン状態が基底スピン状態と呼ばれる

【お問い合わせ先】

広島大学大学院先進理工系科学研究科

教授 安倍 学

Tel : 082-424-7432

E-mail : mabe@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数：A4版 3枚（本票含む）