

わずかな構造の違いで分子のまとまり方が変化！

高大接続プログラムによるユニークな成果

<本研究成果のポイント>

- 分子構造の設計により、ある種のラジカル分子間の結合様式が変調できることを発見
- 京都大学高大接続プログラム“ELCAS”による研究成果

❖ 概要

沖野浩平 工学研究科修士課程学生、井上由輝 修士課程学生、酒巻大輔 特定助教、関修平 教授は、京都大学高大接続プログラム“ELCAS”¹の学生である平翔太さん(灘高等学校3年)と共同で、熱などの刺激に応答して結合が切れたりつながったりするラジカル分子²をもとに、わずかな分子構造を変えることで二つの分子の結合のしかたを、 σ 結合性から π 結合性へと変調できることを発見しました。

本研究成果は平成 29 年 11 月 10 日、ドイツの化学誌 *Angewandte Chemie* オンライン速報版で公開されました。内容のユニークさもさることながら、京都大学高大接続プログラム“ELCAS”による研究成果という点でもきわめてユニークな成果です。

❖ 研究の背景

熱や光といった外部刺激によって結合が切れたり繋がったりする共有結合は動的共有結合と呼ばれ、超分子や高分子のユニットに組み込むことにより、化学結合を可逆的に組み替えることができます。この性質を利用して高いリサイクル性を持つ材料や、自分で傷を修復する自己修復性材料への応用が期待されています。

今回の研究では動的共有結合性を示す分子の中でもジシアノメチルラジカルに注目しました。ジシアノメチルラジカルは、古くから二つの分子がつながった状態(二量体・dimer)とそのつながりが切れた状態(ラジカル体)の間で平衡にあることが知られています。(図 2 上)しかし、このラジカルはつながった状態(二量体側)に大きく偏って平衡状態が保たれており、組み替えの頻度が高くありません。また、結合を切ったりつないだりする以外の副反応によって簡単に分解してしまってもとの分子に戻らないといった問題がありました。その解決のため、対を作っていない電子(不対電子)を分子骨格上に広げることで、ラジカルを安定化できるのではないかと考えました。そこでジシアノメチルラジカルベンゼン環を介したパラ位に、余分な電子を持つアミノ基を導入することにしました。

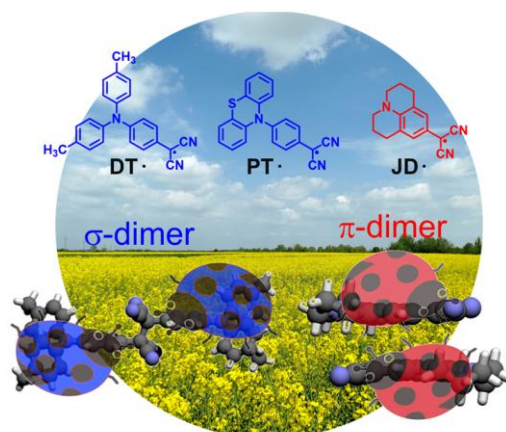


図 1 今回の研究で合成された分子

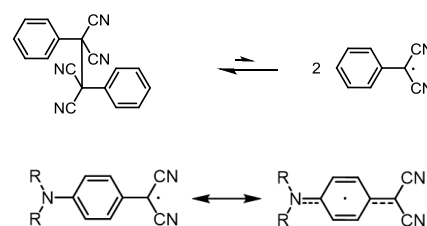


図 2 ジシアノメチルラジカルの平衡
(上)とパラ位にアミノ基で置換したジシアノメチルラジカルの共鳴構造式
(下)

¹ 京都大学を挙げて実施している高大接続教育プログラム。京都大学の教育理念である「対話を根幹とした自学自習」に基づき、優れた教育研究資源を積極的に活用した研鑽を通じて、主体的に科学を究めようとする高校生を育成する。

² 不対電子を持つ分子。一般に不対電子を持つ分子は反応性が高く不安定であるが、本研究のように共役によって不対電子を非局在化することによって熱力学的に安定化することができる。

❖ 研究内容・成果

本研究で合成された分子は、いずれも図1にあるようなアミノ基とジシアノメチルラジカルがベンゼン環のパラ位の位置で連結した構造をもっています。特に今回の研究では、3種類の異なるアミノ基を持つ分子(ジトリルアミノ基を有する DT \cdot 、フェノチアジン基を有する PT \cdot 、ジユロリジン基を有する JD \cdot)を合成し、その性質を系統的に調べました。

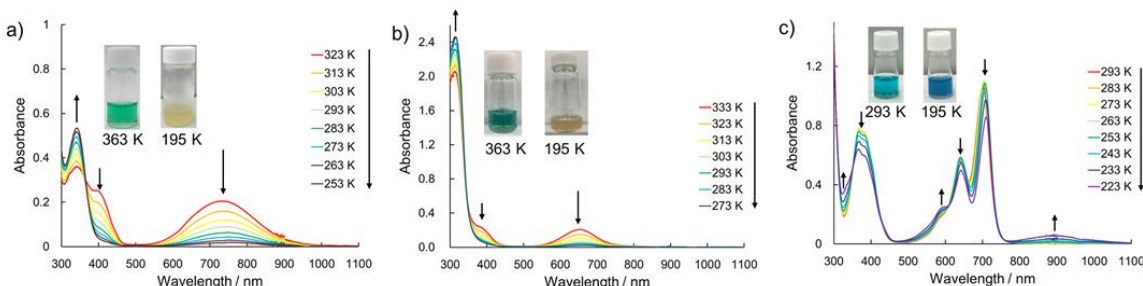


図3 温度変化による吸収スペクトルおよび溶液の色の変化 (左から DT \cdot 、PT \cdot 、JD \cdot)

まず温度を変化させて、これらの分子の吸収スペクトルを測定すると DT \cdot 、PT \cdot では、図のように温度が下がるにつれて、ラジカル体由来する 600~700 nm 付近の吸収の減少が見られました。ラジカルの減少に伴い、高温域では緑色ですが、低温域になるとどちらも黄色へと変化しました。一方、JD \cdot においては、他の二つほどの大きな変化は見られず、溶液の色も低温域においても青色のまま変化がほぼ見られませんでした。

そこでこれらの分子の固体での構造を単結晶 X 線構造解析³によって調べると、DT \cdot および PT \cdot がジシアノメチレン基同士の C-C 結合(σ -結合)でつながった σ -dimer を形成していることが分かったのに対し、JD \cdot では、二つの分子の平面的な部分が重なった(π 電子軌道同士が重なり合った)、 π -dimer を形成していることがわかりました。(図 4)

また、通常はすべてほぼ同じ長さを持つはずの正六角形型ベンゼン環を構成する化学結合が、JD \cdot では部位によって異なる長さをもつ“ひしゃげた”六角形構造(キノイド構造)を持っていることがわかります。JD \cdot のアミノ基はひしゃげた六角形構造のある平面上に固定されていて、不対電子は平面上に広がり安定に存在できるものと考えられます。この結果、二つの“広がった不対電子”を持つ分子同士が出会うと、互いに重なって DT \cdot 、PT \cdot 同士の結合とは異なる π -dimer となりました。

また、密度汎関数(DFT)法と呼ばれる、近年電子の状態を予測するのに盛んに用いられる計算手法を用いて、JD \cdot の π -dimer がなぜ安定に存在できるのか解析したところ、 π -dimer の全安定化エネルギーのうち、二つの分子上に広がった不対電子同士が対になることによる安定化エネルギー(SOMO-SOMO 相互作用)⁴が占める割合は 20%程度であり、これよりも、分子の上で電子が偏ることによって生まれる電気双極子どうしの引き合うエネルギー(双極子-双極子相互作用)⁵がより重要であることが明らかとなりました。図 4 c)を見てみると、JD \cdot の分子は、互いの分子の向きが逆になるように積み重なっており、こ

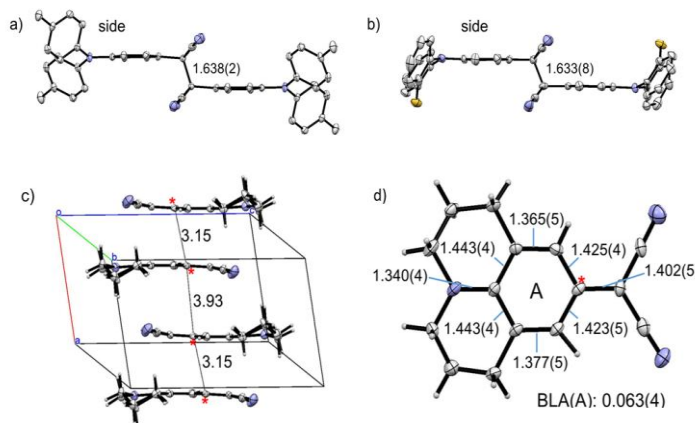


図4. 本研究で合成された分子の結晶構造
a) DT \cdot の σ -dimer の構造 b) PT \cdot の σ -dimer の構造 c) JD \cdot の π -dimer の構造 d) JD \cdot の結合長

³形の整った結晶に対して、X 線を入射しその回折を分析することによって、結晶中の構造を正確に決める手法。

⁴ SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) 同士が重なりあうことによる相互作用。本研究の JD の試料の場合、3 ページの図のようにラジカル体の SOMO 同士が重なり合っ、 π -dimer の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) を形成している。

⁵ 電気双極子同士の静電的相互作用。

これは分子の電気双極子を互いに打ち消しあうよう並んでいるのがわかります。

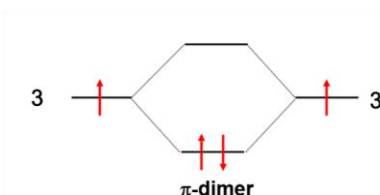
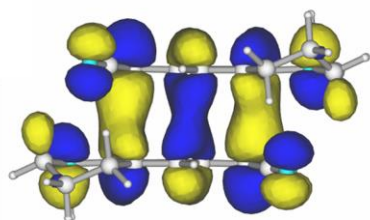


図5 DFT計算により求められたJD・の π -dimerのHOMO(左)とSOMO-SOMO相互作用の概念図(右)

❖ まとめ・今後の展開

σ -dimer と π -dimer の二つの結合様式をとるようなラジカルとして、これまでにフェナレニルラジカルが知られていました。今まで σ -dimer しか形成しないと考えられていたジシアノメチルラジカルですが、わずかな構造の違いによって π -dimer を形成するということが本研究によって明らかとなりました。

JD・が π -dimer を形成した要因として、アミノ基がベンゼン環平面上に固定され、ラジカルスピンの広がりが最大化したことが挙げられます。本研究により得られた知見から、ラジカルを用いた動的共有結合ネットワーク研究のさらなる進展が期待されます。また、ラジカルと呼ばれる分子を安定に取り出すために、ラジカルを取り囲むように大きな置換基で包むという分子の設計がこれまで行われてきましたが、JD・はこのような大きな置換基を持たないにも関わらず、室温・大気化で安定という非常に珍しいラジカル分子であり、本研究の成果をもとに、新しい安定ラジカルが次々と生み出されることが期待されています。

❖ 論文情報

タイトル：“Diversity of Dimerization Behaviors of N-Substituted Dicyanomethyl Radicals: Boundary between Dynamically Stabilized Radicals and a Stable Radical”

著者：Kohei Okino, Shota Hira, Yuki Inoue, Daisuke Sakamaki, and Shu Seki

掲載誌： *Angewandte Chemie*

DOI: 10.1002/anie.201710354