

特異な分子構造を通じて眺める 新たな電子構造



研究室紹介

久保孝史*

Exploring new electronic structures involved in novel molecular structures

Key Words : π -electron, singlet biradical, phenalenyl, spin-spin interaction

1. はじめに

構造有機化学。それが我々の研究室が属している研究分野である。非常に幅広くかつ深い歴史を持つ学問領域であるが、その基本は、自然界には存在しない新規な有機分子の創造とその物性評価を通じて、電子の振る舞いに新たな解釈を与え、さらには目新しい機能を見出していくことにあると思われる。今なお多くの研究者がこの分野に携わっており、日々新規な分子が生み出され続けている。

我々の研究室は、2006年12月に理学研究科化学専攻の有機化学講座の1つとして発足した。研究対象としている物質は、分子量1000程度の比較的小さな骨格を有している電子系有機分子であり、一重項ピラジカル種の化学、光・酸化還元応答性分子の化学、三次元拡張電子系の化学、分子キラリティーの化学、金属錯体を用いた水素結合型電荷移動錯体の化学、など幅広く研究を展開している。研究の基本理念は、独創性豊かな分子を創り出すというもので、常に分子骨格と電子構造の新規性を意識して研究を進めている。そのため、分子の設計と合成には多大な時間を要する。2009年1月現在のスタッフは、教授：久保孝史、講師：蔵田浩之、助教：松本幸三・平尾泰一であり、13名の学生の研究教育指導にあっている。学生の実験時間の90%は合成に費やされており、残り10%が物性評価とな

っている。以下、現在最も精力的に行っている研究を1つ紹介する。

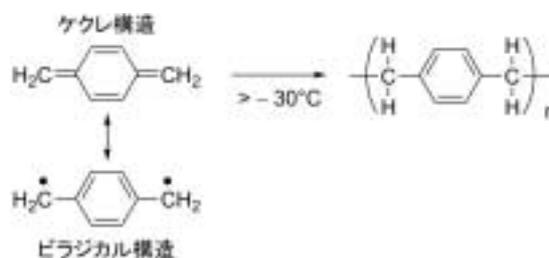
2. 一重項ピラジカル種とは

有機分子において、結合は結合に並ぶ代表的な共有結合である。共有結合は2つの電子が同一空間を占める、すなわち空間を共有することにより形成される。大多数の共役系分子は、約270 kJ/molという強い結合を有しており、科学的にも比較的安定である。ところが、中には非常に反応性に富む結合を有している分子もある。*p*-キノジメタンと呼ばれる分子は、二重結合がたくさん並んだ一見何の変哲もない分子のように見えるが、低温希薄溶液中でしか存在し得ない非常に不安定な分子である(図1)。この不安定性は、全ての電子がペアリングしている(ケクレ構造という)*p*-キノジメタンが、中央六員環部で芳香族性を確保しようとして、ピラジカル構造の寄与を取り込んでしまうことに由来すると考えられている。(もちろん通常の共役系分子はこのようなピラジカル構造の寄与はほとんど無い。) *p*-キノジメタンはこのピラジカル構造の寄与により、結合が少し弱くなっている。ケクレ構造という一重項基底状態を保ちつつピラジカル構造の寄与があるという意味から、このような弱められた結合を有する有機分子は、「一重項ピラジカル種」と呼ばれている。



*Takashi KUBO

1968年5月生
大阪大学大学院理学研究科化学専攻
(1996年)
現在、大阪大学 理学研究科化学専攻
教授 博士(理学) 構造有機化学
TEL : 06-6850-5384
FAX : 06-6850-5387
E-mail : kubo@chem.sci.osaka-u.ac.jp

図1 *p*-キノジメタンの性質

一重項ピラジカル種の特徴を明らかにするために、これまで多くの研究者が様々な分子を用いて反応性を調べてきた。あるいは単離そのものを目的として、嵩高い置換基の導入（速度論的安定化という）がなされてきた。反応活性中間体としての扱いを受けてきた一重項ピラジカル種の化学に、何か新たな方向性を与えることはできないであろうか。我々が注目したのは、一重項ピラジカル種が持つ分子間での結合の形成能力、すなわち不対電子の分子間相互作用である。そもそもケクレ構造を有している分子は、分子内で不対電子が強くペアリングしているため、分子間で不対電子間の相互作用が生まれるとは考えにくい。例えばナフタレンは、溶液中でも結晶中でもナフタレンの構造を保っている。しかし、一重項ピラジカル種は、分子内で不対電子が全てペアリングしているにもかかわらず、わざわざ部分的にペアリングを解いて、分子間に共有結合を求めるのである。通常のケクレ分子には無いこの特徴を活かして興味深い物性を引き出すには、大きな分子間の不対電子間相互作用が発現するものの、共有結合は形成しない工夫を分子に施す必要がある。そのためには、速度論的安定化ではなく熱力学的な安定化を一重項ピラジカル種に施す必要がある。

3. 一重項ピラジカル種の安定化

p-キノジメタンの不安定性は、ピラジカル構造寄与の中に現れる不対電子（図1中の・）に由来する。不対電子を有する分子はラジカル種と呼ばれ反応活性な化学種であるが、この不対電子を非局在化させる（すなわち熱力学的に安定化させる）ことで、その寿命を延ばすことが可能となる。我々は不対電子を非局在化させる骨格として、フェナレニルという化学種に注目した。フェナレニルは13個の電子を有する3回対称性のラジカル種で、その対称性の高さにより不対電子が分子全体に広く非局在化している（図2）。そのため比較的安定性が高く、溶液中ではラジカル種と結合型二量体との平衡混合物になる。このフェナレニルを*p*-キノジメタンと融合

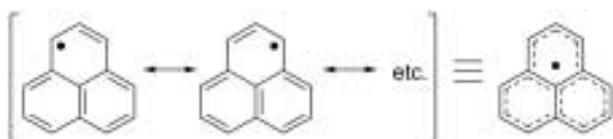


図2 フェナレニルラジカル

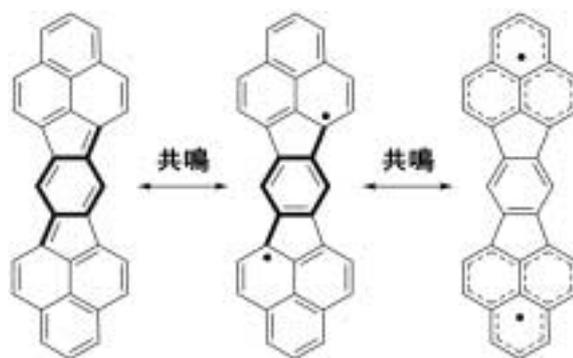


図3 フェナレニルの特性を活かした一重項ピラジカル種の熱力学的安定化

させることにより、*p*-キノジメタンのピラジカル構造中に現れる不対電子を非局在化させることができ（図3）、嵩高い置換基なしでも安定に単離することが可能となると期待される。

ところで、この化合物のピラジカル構造の寄与は基底状態でどの程度であろうか。ピラジカル構造の寄与の大きさは一重項ピラジカル性(y)と呼ばれ、量子化学計算で簡単に見積もることができる。少し専門的な話になるが、CASSCF（もしくはMCSCF）と呼ばれる計算法で、基底状態に二電子励起配置がどの程度混ざりこんでいるかを知ること、 y を見積もることができる。計算の結果、この化合物は30%の一重項ピラジカル性を有していると予想された。

4. 一重項ピラジカル種の新たな特徴

図3に示した分子は、比較的大きな骨格を有する平面化合物であるため、溶解度が低いと予想されたことから、中央6員環に置換基を導入することにし、目標化合物として化合物1を設定した。最初に述べたとおり、当研究室では合成実験に多くの時間を費やす。紙面の都合上、合成ルートは割愛させていただくが、市販のアセナフテンから16段階かけて合成を行った。合成ルート確立まで約1年半かかった。

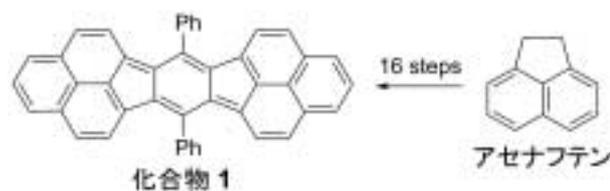


図4 化合物1とその合成

量子化学計算で $y = 30\%$ と見積もられた化合物 1 のピラジカル性であるが、実験的には $^1\text{H-NMR}$ にその特徴が現れてくる。室温溶液中での 1 の $^1\text{H-NMR}$ は、フェニル基を除く芳香環のシグナルが非常にブロードニングしていた。これは、1 が比較的大きな一重項ピラジカル性を有しているため、三重項ピラジカル状態に熱的に励起することが可能となっているために起こる現象である。1 の SQUID を用いた磁化率測定で、基底一重項状態と励起三重項状態の間には、約 20 kJ/mol のエネルギー差があることがわかり、分子内の不對電子間相互作用がその程度であることがわかった。この値は通常のケクレ分子の $1/10$ 程度の大きさしかなく、1 では結合が随分と弱められていることを示している。

さて、最も気になる分子間の不對電子間相互作用が 1 においていかなる形で実験的に確認されたかであるが、結晶中での面間距離と結晶の吸収スペクトルでその特徴を見出すことができた。1 は結晶中でフェナレニル環がきれいに重なり合っており、その面間距離は 3.137 \AA で炭素の van der Waals 半径の和 (3.4 \AA) を大きく下回っていた (図5) この短い面間距離は、分子間に強い結合性の相互作用が働いていることを強く示唆するものである。また、1 の溶液の吸収スペクトルには 746 nm に最長波長吸収が見られるが、結晶のスペクトルではその吸収が 1400 nm にまで低エネルギーシフトしていた。これらの結果は、図6のようなモデルで非常にうまく説明できる。このモデルでは、単分子の電子構造の記述に適用しているケクレ構造とピラジカル構造の共鳴式を分子集合状態にまで拡大して適用し、結晶の電子構造を分子内で働く不對電子間相互作用と分子間で働く不對電子間相互作用の共鳴式で表現している。分子間相互作用の寄与により分子間で共有結合を形成しようとする力が働き、面間距離が小さくなったと考えられる。また、分子内と分子間の相互作用の共存により、結晶中で共役が伸長したような効果が生まれ、吸収波長が低エネルギーシフトしたと考えられる。

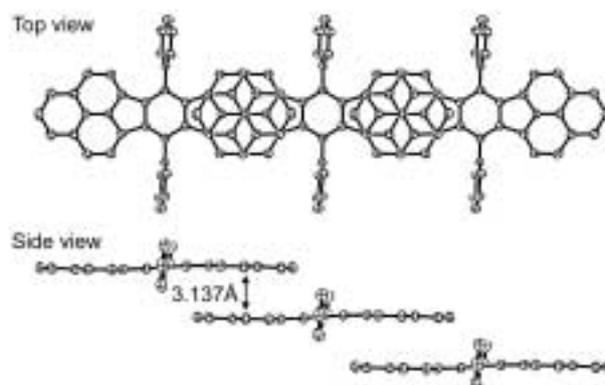


図5 1 の結晶中での積層構造

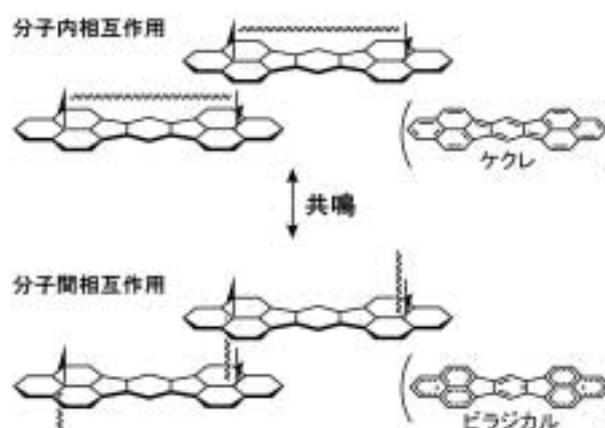


図6 1 の結晶中での電子構造を記述するモデル。分子上の矢印は不對電子のスピンを、波線は不對電子間の相互作用をあらわしている。

5. これからの展開

ピラジカル性 y は、1 の分子中央部のベンゼン環をナフタレン環やアントラセン環に変えることで大きくすることができる。すでに我々の研究室ではそのような化合物の合成、単離に成功しており、分子内と分子間の相互作用のバランスを操ることが可能となっている。一重項ピラジカル種が持つ通常のケクレ分子には無い特徴、すなわち分子集合状態における分子内と分子間の不對電子間相互作用の共存は、単分子を合成しそれを集積化させるだけで共役が無限に広がる可能性を示唆するものであり、今後はその特徴を活かした機能を引き出していく予定である。