

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02726

研究課題名(和文) 動的共有結合性ラジカルの二量化挙動設計法の確立

研究課題名(英文) Establishment of a method for designing dimerization behavior of dynamic covalent radicals

研究代表者

酒巻 大輔 (Sakamaki, Daisuke)

大阪公立大学・大学院理学研究科 ・准教授

研究者番号：60722741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：結合生成-開裂を可逆的に繰り返す共有結合は動的共有結合と呼ばれ、分子の自己組織化システムの構築や自己修復性材料への応用が期待されている。その中でも、ラジカルの可逆な二量化-開裂反応は触媒や副生成物が介在しないことから、動的共有結合の最もシンプルなモチーフとして近年注目を集めている。我々は、ジシアノメチルラジカルにアミンなどの電子ドナー性置換基を連結することで、可逆性の高い動的共有結合性を示すことを明らかにした。本研究ではこの知見を進展させ、酸化還元能や配位結合能などの機能を付与した動的共有結合性ラジカルの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに動的共有結合性を示すラジカルは数多く知られていたが、配位結合や水素結合などの共有結合とは別種の相互作用を、可逆的な共有結合形成-開裂と同時に示すラジカルは知られていなかった。本研究で我々は、ピリジルアミノ基と共役したジシアノメチルが、パラジウムイオンへの配位結合と動的な共有結合の両方を示すことを実証した。この結果から、ラジカルの可逆な結合開裂と金属イオンへの錯形成-解離が互いを邪魔せずに両立することが示され、新たな分子材料の開発指針となると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Covalent bonds, in which bond formation and cleavage are reversibly repeated, are called dynamic covalent bonds and are expected to be applied to the construction of molecular self-assembling systems and self-healing materials. Among them, the reversible dimerization-cleavage reaction of radicals has recently attracted much attention as the simplest motif of dynamic covalent bonding because it does not involve catalysts or by-products. We have demonstrated that linking an electron-donating substituent, such as an amine, to a dicyanomethyl radical leads to highly reversible dynamic covalent bonding. In this study, we extended this knowledge to the development of dynamically covalent radicals with redox and coordination bonding abilities.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機ラジカル 動的共有結合 二量化 配位結合

1. 研究開始当初の背景

1900年のGombergによるトリフェニルメチルラジカルの発見以来、ラジカルは化学において重要な研究対象であり続けてきた。一部のラジカルは溶液中において σ 結合で連結された二量体(σ 二量体)と安定な平衡状態にあることが知られている。TEMPOラジカルに代表される「安定ラジカル」と対比して、 σ 二量体との平衡として存在するラジカルは「動的に安定化されたラジカル」と言える。また、ここ20年ほどの間に、可逆的に結合生成—開裂を起こす共有結合(動的共有結合)を駆動力とした自己組織化の化学が急速に進展してきた。ラジカルの σ 二量化—開裂反応は触媒や副生成物が介在しないことから、動的共有結合の最もシンプルな反応モチーフとして近年新たな注目を集めている。特に、2016年に申請者がアミノ基と共役したジシアノメチルラジカルを自己組織化に利用した論文を報告して以降、国内外の複数の研究グループから同種のラジカルを動的共有結合ユニットとして用いた論文が立て続けに発表されるなど、研究が急速に展開している。また、申請者らはジシアノメチルラジカルを多様な芳香族アミン骨格に導入しその二量化挙動を検討する中で、唯一ジュロリジン骨格に導入したラジカルは σ 二量体を形成せず、結晶中で π 二量体を形成することを見出した。これはジシアノメチルラジカルを「ラジカルのまま」固体として単離した初めての例である。この結果から、ジシアノメチルラジカルは導入する電子ドナーの種類によってその性質が大きく変わることが示された。

2. 研究の目的

本研究では、「置換基としてのラジカル」と「 π 共役骨格」の組み合わせによってこれまでにない動的特性・電子物性を持ったラジカルの開発を目指す。本研究では、非局在型ラジカル置換基を、導入した π 共役骨格の電子状態を変調させ、同時に導入したラジカル自体の性質も π 共役骨格の種類によって大きく変調を受ける特殊な置換基であるという考えを分子設計の基本に置く。この考えは、申請者らが近年報告した一連のラジカルが連結する骨格の種類によって大きく異なった電子的性質・二量化挙動を示した事実に基づいている。本研究は共通するラジカル部位を用いつつ、量的・質的に全く異なる性質を発現させる分子設計の一般化を目指すものであり、今後の本分野に重要な指針を与えうると考えられる。

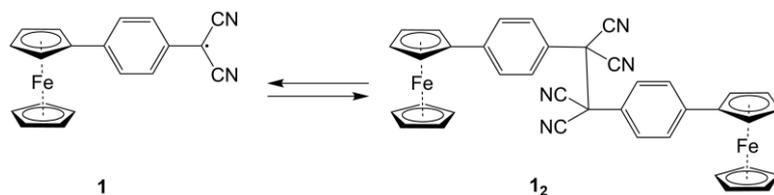
3. 研究の方法

σ 二量化するラジカル置換基を様々な π 共役系骨格に導入した際の二量化挙動を体系的に調べる。具体的なラジカル置換基としては図に示すような炭素中心ラジカルや、酸素・硫黄・窒素などのヘテロ原子中心ラジカルを π 二量化させることを目指す。ラジカルを

導入する π 共役系骨格としては、これまで主に扱ってきた芳香族アミン系に加え、その他の幅広い π 電子系ドナー分子を採用する。特に、テトラチアフルバレン(TTF)やヘテロアセン、フタロシアニンといった π 電子系ドナー分子を重点的に検討する。

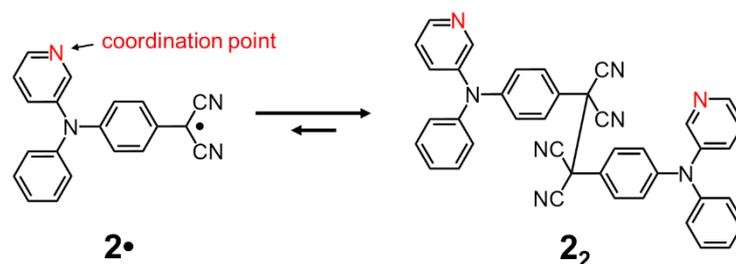
4. 研究成果

(1) 電子ドナーとしてフェロセンに着目し、フェロセンに1つ及び2つのジシアノメチルラジカル

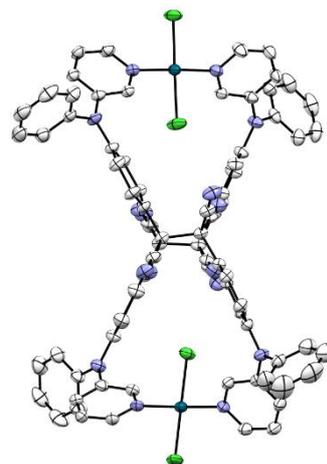


を導入したモノラジカル **1** およびジラジカル **2** を合成し、その構造、電子的性質および動的共有結合性について検討した。目的分子であるラジカル **1** は *p*-bromophenylferrocene と malononitrile とのパラジウム触媒を用いたカップリング反応の後、塩基存在下フェリシアン化カリウムによって酸化することにより合成した。X線構造解析により、**1** は固体中では二量体 **1₂** として存在していることが明らかとなった。各種分光測定より、溶液中では **1₂** はラジカル **1** との平衡状態にあり、昇温に従って **1** の割合が増加することが明らかになった。**1₂** の結合開裂に伴う熱力学的パラメータ (ΔH_{diss} , ΔS_{diss}) をそれぞれ $\Delta H_{\text{diss}} = 78.55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{diss}} = 103.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出することに成功した。また、**1₂** は **1** との平衡に起因する興味深い電気化学特性を示すことを明らかにした。上記の成果は *Chemical Communications* 誌に報告した (DOI: 10.1039/D1CC07253F)。

(2) 動的共有結合性ラジカルに配位結合能の付与することを目的とし、配位点としてピリジル基を有する新規ジシアノメチルラジカル **2** を合成した。ラジカル **2** は、3-



bromopyridine を出発材料として4ステップで合成した。X線構造解析により、**2** は固体中では二量体 **2₂** として存在していることが明らかとなった。ESR から算出した平衡定数を用いた van't Hoff plot から、**2₂** の結合開裂に伴う熱力学的パラメータ (ΔH_{diss} , ΔS_{diss}) をそれぞれ $\Delta H_{\text{diss}} = 57.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{diss}} = 63.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出することに成功した。**2₂** は $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ と混合することで大環状錯体 $(\mathbf{2}_2)_2(\text{PdCl}_2)$ を定量的に形成した。単結晶 X線構造解析により、 $(\mathbf{2}_2)_2(\text{PdCl}_2)$ は8の字型に捻れた環状構造を有することを明らかにした。 $(\mathbf{2}_2)_2(\text{PdCl}_2)$ は **2₂** と同様に、加熱や力学的刺激を与えることによって C—C 結合が開裂してラジカルを生成することを明らかにした。



(**2**)₂(PdCl₂)₂ のクロロベンゼン溶液に xantphos を徐々に添加したところ、700 nm 付近のラジカル吸収帯の段階的な増大が見られた。これは xantphos との配位子交換により、(**2**)₂(PdCl₂)₂ よりもラジカルに解離しやすい **2**₂ が遊離したことを意味しており、**2**₂ の動的共有結合と錯形成反応は直交して働くことが示された。上記の成果は *Angewandte Chemie International Edition* 誌に報告した(DOI: 10.1002/anie.202302498)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imai Tomoya, Sakamaki Daisuke, Aoyagi Shinobu, Amaya Toru	4. 巻 29
2. 論文標題 Intramolecular Electron Transfer in Multi Redox Systems Based on Cyclic [3]Spirofluorenylene Compound**	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202302670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Hiroki, Sakamaki Daisuke, Fujiwara Hideki	4. 巻 62
2. 論文標題 A Dicyanomethyl Radical Conjugated with a Pyridylamino Group: Combining Radical based Dynamic Covalent Chemistry and Coordination Chemistry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202302498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202302498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakamaki Daisuke, Inoue Yuki, Shimomura Kouhei, Taura Daisuke, Yashima Eiji, Seki Shu	4. 巻 114
2. 論文標題 Synthesis, structure, and electronic properties of a double hetero[4]helicene composed of two phenoselenazines	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 154294 ~ 154294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.154294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maeda Takeshi, Oka Taishi, Sakamaki Daisuke, Fujiwara Hideki, Suzuki Naoya, Yagi Shigeyuki, Konishi Tatsuki, Kamada Kenji	4. 巻 14
2. 論文標題 Unveiling a new aspect of oxocarbons: open-shell character of 4- and 5-membered oxocarbon derivatives showing near-infrared absorption	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1978 ~ 1985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC06612B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Shunya, Sakamaki Daisuke, Haruta Naoki, Sato Tohru, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Fujiwara Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 A double heterohelicene composed of two benzo[<i>b</i>]phenothiazine exhibiting intense room-temperature circularly polarized phosphorescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4846 ~ 4854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3tc00871a	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishimoto Misato, Sakamaki Daisuke, Fujiwara Hideki	4. 巻 58
2. 論文標題 A dicyanomethyl radical stabilized by ferrocene: a new building block for radical-based dynamic covalent chemistry with redox activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3553 ~ 3556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07253F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakamaki Daisuke, Tanaka Shunya, Tanaka Katsuki, Takino Mayu, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Hirose Takashi, Hirobe Daichi, Yamamoto Hiroshi M., Fujiwara Hideki	4. 巻 12
2. 論文標題 Double Heterohelices Composed of Benzo[<i>b</i>]- and Dibenzo[<i>b</i> , <i>i</i>]phenoxazine: A Comprehensive Comparison of Their Electronic and Chiroptical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9283 ~ 9292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c02896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuoka Misaki, Sakamaki Daisuke, Fujiwara Hideki	4. 巻 26
2. 論文標題 Tetrathiafulvalene Inserted Diphenoquinone: Synthesis, Structure, and Dynamic Redox Property	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14144 ~ 14151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Katsuki, Sakamaki Daisuke, Fujiwara Hideki	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis and Electronic Properties of Directly Linked Dihydrodiazatetracene Dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4430 ~ 4438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 浅野琴音, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 2つのジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体の合成と動的共有結合特性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐田帆香, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 メカノケミカル反応によるヘテロヘリセン及びヘテロナノグラフェンの合成法の開発
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川周平, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 2.非対称ヘテロアセンを用いた軸性キラルD-A型分子の合成と電子的性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川大輝, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 ビリジル基を有するジシアノメチルラジカルの動的共有結合性および錯形成挙動
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関口日和, *酒巻大輔, 鈴木修一, *藤原秀紀
2. 発表標題 含窒素ダブルヘテロヘリセンラジカルカチオン塩の結晶構造と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坪野洸輝, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 ピラー状置換基を有するフタロシアニンの会合挙動の検討
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中井美裕, 西村友樹, 加藤華, 北所幸奈, *酒巻大輔, *藤原秀紀
2. 発表標題 ジアザテトラセンが縮合した新規 拡張型TTFドナーの開発
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石本 実里・酒巻 大輔・藤原 秀紀
2. 発表標題 1つまたは2つのジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体の合成と動的共有結合特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川大輝・酒巻大輔・藤原秀紀
2. 発表標題 配位結合部位としてのピリジル基を有する動的共有結合性ラジカルの開発
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 服部 美鈴、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2. 発表標題 フェノキシラジカルを導入した拡張TTF誘導体の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石本 実里、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2. 発表標題 ジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体の合成と動的共有結合特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝川 舜介、松田 瞳、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2. 発表標題 ジアザキノイド骨格を有する拡張型TTF分子の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 司、酒巻 大輔、岡 大志、前田 壮志、八木 繁幸、藤原 秀紀
2. 発表標題 1,3-ジチオール環を置換した新規スクアライン色素の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野 友彰、前田 壮志、酒巻 大輔、岡 大志、八木 繁幸、藤原 秀紀
2. 発表標題 フラビリウム骨格とオキシカーボン酸残基からなる近赤外吸収色素の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 駿也、田中 克輝、瀧野 真由、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2. 発表標題 含窒素ヘテロテトラセンの酸化的二量化によるダブルヘテロヘリセンの合成・構造・原始的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	藤原 秀紀 (Fujiwara Hideki) (70290898)	大阪公立大学・大学院理学研究科 ・教授 (24405)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------