

平成 22 年 4 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
研究期間：2007～2010  
課題番号：19350021  
研究課題名（和文） 開殻系分子の安定化に基づく新規分子変換反応の開発と機能化  
研究課題名（英文） Development of Novel Molecular Transformation Reaction and Functionalization, Based on the Stabilization of Open-Shell Molecules  
研究代表者  
安倍 学（ABE MANABU）  
広島大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：30273577

研究代表者の専門分野：有機化学  
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学  
キーワード：反応有機化学

#### 1. 研究計画の概要

本研究では、開殻系一重項分子の長寿命化に基づく新しい有機化学反応の開発とその開殻系分子を機能性材料として用いる研究を精力的に行い、有機化学分野の中で新しい幹となる研究領域の構築に積極的に取り組む。

#### 2. 研究の進捗状況

反応中間体の基礎研究の成果が現在の化学反応論、有機合成化学、機能性材料の科学を支えているように、一重項ビラジカルとマルチラジカルのスピン整列に関する更なる研究は、学術的のみならず産業的にも極めて重要である。これまでの研究成果をあげた。

(1) 一重項 1, 3-ビラジカルの長寿命化に及ぼす二位のアルコキシ基の効果：単離可能な長寿命一重項ビラジカル分子設計をおこなった。一重項ビラジカルの寿命はその分子内環化反応の速度で決まるので、環化反応を抑制する手法を見出すことが一重項ビラジカルの長寿命化に直結する。分子内環化生成物よりもエネルギー的に安定な一重項ビラジカル分子設計が可能であれば、極めて長寿命な一重項ビラジカルの発生が実現できる。そこで、一重項ビラジカルの熱力学的な安定化と同時に対応する分子内環化生成物の不安定化を達成するために、1, 3-ビラジカルのアルコキシ基の効果に着目し、その環化体とのエネルギー差を見積もるとともに、実験的に、鎖長の異なるアルコキシ基を有するビラジカルの発生を行い、その寿命とアルキル鎖の鎖長効果を調べた。その結果、アルキル基の鎖長が長くなるに従って、一重項ビラジカルの

長寿命化が観測された。

(2) テトララジカルの発生とそのスピン整列：我々が独自に見出してきた局在化ビラジカルのスピン多重度制御法を用い、パラフェニレン骨格を持つテトララジカルのスピン整列を試みた。その結果、テトラメチル基の導入により三重項・三重項の組み合わせによる一重項テトララジカルの発生に成功した。

#### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

開殻系分子の骨格内に窒素元素を導入した場合、当初予想していたより、大きな改革系分子の安定化が観測され、その発見に基づき、極めて新規な分子間反応を見出すことができた。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 一重項ビラジカルの金属錯体の合成とそれを利用した新規分子変換反応の開発

反応性中間体の金属錯体は、現在有機合成化学の分野で欠かせない存在である。例えば、カルベン錯体は、オレフィンのメタセシス反応の有効な触媒として機能する。一重項ビラジカルの中で酸素官能基を有する一重項ビラジカルは、先にも述べたように、HOMOが $\psi_S$ となりLUMOが $\psi_A$ となる最安定電子配置を有しており、1,3位の炭素間は $\pi$ 結合性を有している。そこで、 $\pi$ 電子親和性が高い金属(Ag, Au, Pt, W)との金属錯体の合成に挑戦し、その分子変換反応を実現する。

(2) 一重項ビラジカルを分子素材として用いた機能性材料の開発

一重項ビラジカルは可視部(600 nm = 2.1 eV)に特徴的なHOMO→LUMO電子遷移に

基づく吸収を有する。この事実は、従来の分子では達成し得ないレドックス活性を示すことが予想されるので、高い導電性を有する分子素材として期待される。そこで、一重項ビラジカルを新規分子素材として用いる機能性材料へと本研究を展開する。具体的には、ポリスチレンユニットを導入したポリマーを合成して高い電子導電性を有する物質の創出に挑戦する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Nakamura, T.; Takegami, A.; Abe, M.,  
Generation and Intermolecular Trapping of  
1,2-Diaza-4-silacyclopentane-3,5-diyls in the  
Denitrogenation of  
2,3,5,6-Tetraaza-7-silabicyclo[2.2.1]hept-2-  
ene: An Experimental and Computational  
Study., *J. Org. Chem.* 75, 1956-1960, (2010),  
査読有
- ② Nakamura, T.; Gagliardi, L.; Abe, M.,  
Computational Study of the Cooperative  
Effects of Nitrogen and Silicon Atoms on the  
Singlet-Triplet Energy Spacing in  
1,3-Diradicals and the Reactivity of their  
Singlet States, *J. Phys. Org. Chem., Special  
Issue*, 23, 300-307, (2010), 査読有
- ③ Hamaguchi M.; Nakaishi, M.; Nagai, T.;  
Nakamura, T.; Abe, M. Notable Effect of an  
Electron-Withdrawing Group at C3 on the  
Selective Formation of  
Alkylidenecyclobutanes in the Thermal  
Denitrogenation of  
4-Spirocyclopropane-1-Pyrazolines.  
Nonstatistical Dynamics Effects in the  
Denitrogenation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*  
129, 12981-12988, (2007), 査読有

[学会発表] (計 46 件)

- ① Abe Manabu, Generation of Long-lived  
Singlet Diradicals and Related Chemistry,  
ISNA-13 Satellite Meeting, 2009年7月27  
日, Namur (Belgium)
- ② Abe Manabu, Cooperative Effect of  
Nitrogen and Silicon Atoms on the  
Singlet-Triplet Energy Spacing in  
1,3-Diradicals and Reactivity of Their  
Singlet States., Gordon Research  
Conferences on Physical Organic  
Chemistry, 2009年7月2日, New Hampsher  
(USA).

[その他]

ホームページ :

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/roc/>