

機関番号：15401

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

研究成果の概要（和文）：

反応性中間体に関する基礎研究の成果は、機能性物質の創製と機能発現機構の解明のみならず、物質の機能を評価する新たな分析手法と測定装置の開発等へと波及し、現代科学を支えている。本研究では、均一的な結合の形成と開裂に介在する局在化一重項ビラジカルの長寿命化に成功し、その化学的性質を明らかにした。この研究成果により、未開拓な結合様式を持つ化合物群の創製と反応性が明らかにできた。

研究成果の概要（英文）：

Basic research study on reactive intermediates provides opportunities not only to create functional molecules, but also to develop methods and apparatus that analyze the character of molecules. In this study, we investigated the reactivity of largely elusive localized singlet biradicals, which had been known as putative intermediates in homolytic reactions, and succeeded to generate long-lived singlet 2,2-dialkoxy substituted 1,3-biradicals. The basic research allowed us to open the new field of chemistry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
総計	17,100,000	5,130,000	22,230,000

研究分野：基礎有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：中間体，スピン多重度，ビラジカル，一重項，光反応，結合様式，置換基効果，元素効果

1. 研究開始当初の背景

化学反応の重要過程は結合の形成と開裂であり、ホモリシスは結合電子対から逆向きスピン $\uparrow\downarrow$ をもつ一重項ビラジカルの状態を経て進行する。したがって、一重項ビラジカルは多くの化学反応プロセスに介在する重要な鍵中間体であり、その化学的性質（構造、電子状態、反応性）を明らかにすることが必要である。そのためには、この化学種の

直接観測による分光学的な解析と化学反応の生成物解析にもとづく反応挙動の精査が望まれる。しかしながら、通常、一重項ビラジカルは極短寿命であり、また、ビラジカルの最安定スピン多重度は三重項状態（ $\uparrow\uparrow$ ）である事が知られており、低温においてビラジカル種を単離してもその一重項状態を観測することは出来ない。すなわち、一重項ビラジカルの化学的性質を明らかにするため

には、基底一重項ビラジカルの創製が不可欠となる。筆者らは、これまでに速度論的に安定化されたシクロペンタン1,3-ビラジカルに着目し、その最安定スピン多重度 ($\uparrow\uparrow$ versus $\uparrow\downarrow$) に及ぼす2位の置換基の効果を精査してきた。その結果、酸素官能基やケイ素官能基を2位上に有するビラジカルが基底一重項である事を量子化学計算により見出し、超共役による一重項状態の安定化を証明した。

2. 研究の目的

(1) より長寿命の一重項ビラジカルを設計・発生し、これまで分子内反応の中間体としてのみ考えられてきた一重項ビラジカルを「分子間反応の中間体」として用いる新しい付加環化反応を開発する。

(2) 長寿命一重項ビラジカルと π 電子親和性が高い金属 (Ag, Au, Pt, W 等) との錯体形成反応を行い、その金属錯体化合物を用いる新しい分子変換反応の開発を行う。

(3) 筆者らが見出してきた一重項ビラジカルは HOMO - LUMO のエネルギー差が小さく新しい導電性材料として期待されるので、一重項ビラジカルを機能性材料として用いることができるようにその安定化と組織化・集合化を実現し、開殻系分子を機能性材料に用いる研究を行う。

3. 研究の方法

研究背景に記載したように、筆者はこれまでに、マイクロ秒(10^{-6} 秒)程度の寿命を有する一重項ビラジカルを見出してきた。本研究の目標を達成するためには一重項ビラジカルの更なる長寿命化が必要となるので、以下に示す研究計画を実施する。

(1) 量子化学計算を用いた長寿命一重項ビラジカルの分子設計

(2) 長寿命一重項ビラジカルの実験化学的発生

(3) 一重項ビラジカルの分子間付加環化反応の開発

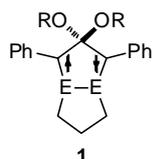
(4) 一重項ビラジカルの金属錯体の合成とそれを利用した新規分子変換反応の開発

(5) 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

4. 研究成果

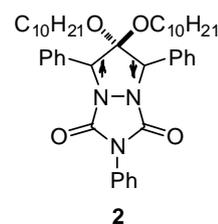
本研究では、以下の研究成果を見出した。

(1) 一重項ビラジカル **1** の寿命に及ぼす顕著なアルコキシ置換基 (OR) 及び元素効果 (E) を理論計算により見出した。

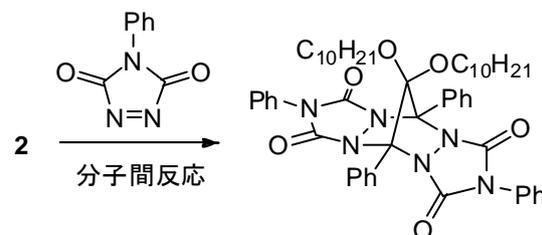


(2) 理論計算の予測に基づき設計したアルコキシ基と窒素原子を持つビラジカルの発生を行ったところ、世界最長

寿命の一重項ビラジカル **2** の発生に成功した。



(3) 一重項ビラジカルは分子内反応の中間体としてのみ認識されてきたが、長寿命一重項ビラジカルの発生に成功したことで、分子間反応の中間体になることを見出した。



(4) 一重項ビラジカルは、可視光領域に強い吸収を持つことを見出し、可視光に応答する物質であることを発見した。

5. 主な発表論文等

(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 17 件)

1. Yagi, S.; Hiraga, Y.; Abe, M., Stereochemical Deuterium Labeling Study on the Denitrogenation of 7,7-Diethoxy-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene. J. Phys. Org. Chem., in press, 2011, 査読有

2. Hisamoto, K.; Hiraga, Y.; Abe, M., Hydroxy-group effect on the regioselectivity in a photochemical oxetane formation reaction (the Paterno-Buchi Reaction) of geraniol derivatives. Photochem. Photobiol. Sci., 2011DOI:10.1039/C1PP05056G, in press, 2011, 査読有

3. Arimura; Junya, Mizuta, Tsutomu; Hiraga, Yoshikazu; Abe, Manabu, Formation of Macrocyclic Lactones in the Paterno-Buchi Dimerization Reaction., Beilstein Journal of organic Chemistry, 2011, 7, 265-269, 査読有

4. Hiraga, Yoshikazu; Widiанти, Triana; Kunishi, Tsuyoki; Abe, Manabu, The Cooperative effect of a hydroxyl and carboxyl group on the catalytic ability of novel beta-homoproline derivatives in the direct asymmetric aldol reactions., Tetrahedron Asymm., 2011, 22, 226-237, 査

読有

5. Yabuno, Youhei; Hiraga, Yoshikazu; Takagi, Ryukichi; Abe, Manabu, Concentration and Temperature Dependency of Regio- and Stereoselectivity in a Photochemical [2+2] Cycloaddition Reaction (the Paterno-Buchi Reaction): Origin of the Hydroxy-group Directivity., *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 2592-2604, 査読有
6. Chizuko Ishihara and Manabu Abe, Notable Substituent Effects on the Rate Constant of Thermal Denitrogenation of Cyclic Azoalkanes: Strong Evidence for a Stepwise Denitrogenation Mechanism., *Australian Journal of Chemistry, Special Issue for Heron 5*, 2010, 63, 1615-1618, 査読有
7. Triana Widiarti, Yoshikazu Hiraga, Satoshi Kojima, and Manabu Abe, Novel cyclic β -Aminophosphonate Derivatives as an Efficient Organocatalyst for the Asymmetric Michael Addition Reactions of Ketones to Nitrostyrenes., *Tetrahedron Asymm*, 2010, 21, 1861-1868, 査読有
8. Rabih Jahjah Abdoulaye Gassama, Véronique Bulach, Chikako Suzuki, Manabu Abe, Norbert Hoffmann, Agathe Martinez, Jean-Marc Nuzillard, Stereoselective Triplet Sensitized Radical Reactions of Furanone Derivatives., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 3341-3354, 査読有
9. Takeshi Nakamura, Gagliardi, Laura; Abe, Manabu, 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.*, 2010, 23, 300-307, 査読有
10. Nakamura, Takeshi; Takegami, Akinobu; Abe, Manabu, 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.*, 2010, 75, 1956-1960, 査読有
11. 安倍 学, 一重項ジラジカル化学への

期待, 化学, 2009, 64 卷, 12-16, 査読無

12. Abe, Manabu, Recent Progress Regarding Regio-, Site-, and Stereoselective Formation of Oxetanes in Paternò-Büchi Reactions., *J. Chin. Chem. Soc.*, 2008, 55, 479-486, 査読有
13. Yabuno, Youhei, Hiraga, Yoshikazu, Abe, Manabu, Site- and Stereoselectivity in the Photochemical Oxetane Formation Reaction (Paterno-Buechi Reaction) of Tetrahydrobenzofuranols with Benzophenone: Hydroxy-directed Diastereoselectivity?, *Chem. Lett.* 2008, 37 (8), 822-823, 査読有
14. Nakamura, Tsutomu; Yamamoto, Takahiko; Abe, Manabu; Matsumura, Hiroyoshi; Hagihara, Yoshihisa; Goto, Tadashi; Yamaguchi, Takafumi; Inoue, Tsuyoshi, Oxidation of archaeal peroxiredoxin involves α hypervalent sulfur intermediate., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2008, 105 (17), 6238-6242, 査読有
15. 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.* 2007, 129 (43), 12981-12988, 査読有
16. Moiseev, A. G.; Abe, M.; Danilov, E. O.; Neckers, D. C. First Direct Detection of 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylcyclopropanone., *J. Org. Chem.* 2007, 72 (8), 2777-2784, 査読有
17. Abe, M.; Taniguchi, K.; Hayashi, T., Exo-selective formation of bicyclic oxetanes in the Paternò-Büchi reaction of vinylene carbonate: the important role of intermediary triplet diradicals in the stereoselectivity., *Archive for Organic Chemistry (ARKIVOC)*, 2007, viii, 58-65. 査読有

〔学会発表〕(計 68 件)

1. 伊藤朋香, 平賀良知, 安倍 学, 光応答性アンテナ部位を有する新規プロリン誘導体の合成とその触媒能, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
2. 中垣知幸, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 1,3-ビラジカルの寿命に及ぼす2位の置換基効果, 日本化学会第90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
3. 久本 謙, 平賀良知, 安倍 学, ゲラにオール類の Paternò-Büchi 反応における位置選択性, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
4. 三島 愛, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 1,2-ジアザ-4,4-ジアルコキシ-3,5-ビラジカルの反応挙動, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
5. 尾下隆英, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 2,2-ジアルコキシ-1,3-ビラジカルの寿命に及ぼすアリール基の効果, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
6. 岡本一茂, 中村岳史, 安倍 学, シクロペンタン-1,3-ビラジカルのスピン制御に基づくテトララジカルのスピン整列, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
7. 森川慶樹, 安倍 学, 異常な電子配置を持つビラジカルの化学的性質, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
8. 安倍 学, 田村大志, アゾ化合物の β -炭素-炭素結合開裂反応の機構に関する研究, 日本化学会第 90 春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学
9. 小坂有史, 安倍 学, フラン類と環状エノンとの光[2+2]環化付加反応の位置および立体選択性における機構論的研究, 日本化学会第90 春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学
10. Manabu ABE, Spin alignment in tetradicals, based on the substituent effect on the ground state spin-multiplicity of localized 1,3-diyls, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月17日, Honolulu (USA)
11. Manabu ABE, Notable Concentration and Temperature Dependency of Regio- and Stereoselectivity in a Photochemical [2+2] Cycloaddition Reaction (the Paternò-Büchi Reactions): Origin of the Hydroxy-Group Diarectivity, 010 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 2010年10月25日, Dojeon (Korea)
12. Manabu ABE, Generation of Long-Lived Singlet Biradicaloids: Factors that Increase the Lifetime, The 5th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, 2010年10月17日, Taipei (台湾)
13. 小坂有史, 平賀 良知, 安倍 学, フラン類と環状エノンとの光[2+2]環化付加反応の選択性に及ぼす置換基効果, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日, 名古屋大学
14. 有村淳也, 平賀 良知, 安倍 学, フルフリルアルコール誘導体を用いた分子内光環化付加反応, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日, 名古屋大学
15. 前田 倫, 平賀 良知, 安倍 学, 低温マトリクス中におけるビラジカルの光反応性, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日, 名古屋大学
16. 田村大志, 安倍 学, 励起状態アゾ化合物の反応性に及ぼす置換基効果: β -炭素-炭素結合開裂の機構解明, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学
17. 久本 謙, 平賀 良知, 安倍 学, ゲラにオール類とベンゾフェノンとの Paternò-Büchi 反応における位置選択性に関する研究, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学
18. 尾下隆英, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 2,2-ジメトキシ-1,3-ビラジカルの反応挙動に及ぼす 1,3位のアリール基の効果, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学
19. 中垣知幸, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 1,3-ビラジカルの寿命に及ぼす2位の置換基効果, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学

20. 安倍 学, 藪野洋平フルフリルアルコール誘導体の Paternò-Büchi 反応の選択性に及ぼす水酸基の効果, 第 21 回基礎有機化学討論, 2010 年 9 月 9 日, 名古屋大学

21. Manabu ABE, Factors that Increase the Lifetime of Singlet 1,3-Diradicals, 5th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules: Synthesis and Mechanism, 2010 年 7 月 10 日, Heron Island (Australia)

22. 安倍 学, 開殻系分子の安定化に基づく未開拓領域の研究: 一重項ビラジカルの場合, 岡山理科大学有機化学コロキウム, 2010 年 5 月 24 日, 岡山理科大学

23. 前田 倫, 安倍 学, 局在化 1,3-ビラジカルのスピン整列に基づくテトララジカルのスピン制御, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日 近畿大学

24. 中垣知幸, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 2,2-ジアルコキシ-1,3-ビラジカルの寿命に及ぼすアルコキシ基の効果, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 近畿大学

25. 安倍 学, 田村 大志, DBH 誘導体の脱窒素反応の立体選択性に及ぼす 7 位の置換基効果, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 近畿大学

26. 久本 謙, 平賀 良知, 安倍 学, グラニオール類の Paterno-Buechi 反応における位置選択性, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 近畿大学

27. Manabu Abe, Cooperative Effect of Nitrogen and Silicon Atoms on the Singlet-Triplet Energy Spacing in 1,3-Diradicals and the Reactivity of the Singlet States, 12th Kyusyu International Symposium on Physical Organic Chemistry, 2009 年 12 月 18 日, 九州大学・箱崎キャンパス

28. Takeshi Nakamura, Manabu Abe, Spin Alignment in Tetraradicals, based on the Substituent Effect on the Ground State Spin-Multiplicity of Localized 1,3-Diyls, The 6th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2009 年 12 月 13 日, 広島大学東広島キャンパス

29. 安倍 学, 中村 岳史, テトララジカルのスピン整列に及ぼす置換基効果, 第 48 回電子スピンサイエンス学会年会, 2009 年 11

月 11 日, 神戸大学百年記念館

30. 中垣知幸, 藤原 好恒, 安倍 学, 一重項 1,3-ジラジカルの寿命に及ぼす 2 位の置換基効果, 第 20 回基礎有機化学討論会, 2009 年 9 月 29 日, 群馬大学桐生キャンパス

31. 中村岳史, 藤原 好恒, 安倍 学, 局在化ジラジカルの最安定スピン多重度と反応性に及ぼすケイ素と窒素原子の相乗効果, 第 20 回基礎有機化学討論会, 2009 年 9 月 29 日, 群馬大学桐生キャンパス

32. 中村岳史, 藤原 好恒, 安倍 学, 局在化 1,3-ジラジカルを基本骨格とするテトララジカルのスピン整列, 第 20 回基礎有機化学討論会, 2009 年 9 月 28 日, 群馬大学桐生キャンパス

33. 藪野洋平, 安倍 学, フリルアルコール誘導体の Paterno-Buechi 反応における位置及び立体選択性, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16 日, 桐生市市民文化会館

34. Manabu Abe, Generation of Long-lived Singlet Diradicals and Related Chemistry, ISNA-13 Satellite Meeting, 2009 年 7 月 27 日, Namur (Belgium)

35. Manabu Abe, Cooperative Effect of Nitrogen and Silicon Atoms on the Singlet-Triplet Energy Spacing in 1,3-Diradicals and Reactivity of Their Singlet States., International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules, 2009 年 7 月 9 日, Prague (Czech Republic)

36. Manabu Abe, 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 Hampshire (USA)

37. 安倍 学, 開殻系分子の安定化に基づく未開拓領域の研究: 一重項ビラジカルの場合, 第 6 回機能性分子シンポジウム, 2009 年 6 月 20 日, 筑波大学

38. 中村嘉宏, 平賀 良知, 安倍 学, 酵母由来のリパーゼを用いた 3 位水酸基を保護した 1,3,5-トリオールのエナンチオ選択的不斉エステル化反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 30 日, 船橋市

39. 田村大志, 安倍 学, 局在化 1, 3-ピラジカルを基本骨格としたテトララジカルのスピン整列, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 船橋市

40. 指原慶彰, 小島 聡, 安倍 学, 2 位に不斉 4 級炭素を有するフランの不斉合成, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 船橋市

41. 前田 倫, 安倍 学, 低温ガスマトリクス中における反応性中間体の光反応: ピラジカルの場合, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 船橋市

42. 井形直央, 高木 隆吉, 小島 聡, 安倍 学, ジルコノセン触媒を用いたメチルアルミニウム化反応におけるヘテロ原子の影響, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日
船橋市

43. 山本幸明, 高木 隆吉, 小島 聡, 安倍 学, 閉環メタセシス反応を含むタンデム反応による環状化合物の合成研究, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 船橋市

44. 小坂有史, 小島 聡, 安倍 学, キラルアミン類を触媒に用いた不斉マイケル反応の検討, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市

45. 國西剛基, 平賀 良知, 安倍 学, ホモプロリンメチルエステル誘導体を触媒として用いた不斉アルドール反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市

46. Triana, Widiанти, 平賀 良知, 安倍 学, リン酸モノエステル基を有するホモプロリン誘導体の合成および不斉マイケル反応への応用, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 船橋市

47. 田村大志, 安倍 学, 局在化一重項 1, 3-ピラジカルの長寿命化とテトララジカルのスピン配列, 分子研研究会「ピラジカル化学とその展望」, 2009 年 3 月 6 日, 岡崎市

48. Takuya Miyauchi, Satoshi Kojima, Manabu Abe, Asymmetric Synthesis of Multi-functionalized Cyclopropanations with Chemically Modified Cinchona Alkaloids, The 5th Nano Bio Info Chemistry Symposium and The 3rd Japanese-Russian Seminar, 2008 年 12 月 13 日, 東広島市

49. 岡 祐児, 小島 聡, 安倍 学, キラル

ジメチルアミノピリジン誘導体の合成と反応, 第 38 回複素環化学討論会, 2008 年 11 月 21 日, 福山市

50. 宮内拓也, 小島 聡, 安倍 学, キニンおよびシンコニジン誘導体を触媒として用いた不斉シクロプロパン化反応, 第 38 回複素環化学討論会, 2008 年 11 月 21 日, 福山市

〔図書〕(計 1 件)

Manabu Abe, Formation of a 4-membered ring: Oxetanes, Chapter 7, in Handbook of Synthetic Photochemistry, Albini Ed., Wiley-VCH, 2010, 217-239. 査読無

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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: 3 0 2 7 3 5 7 7

(2) 研究分担者

()
研究者番号:

(3) 連携研究者

()
研究者番号: