

フェナレニルラジカルの会合挙動に関する研究



研究ノート

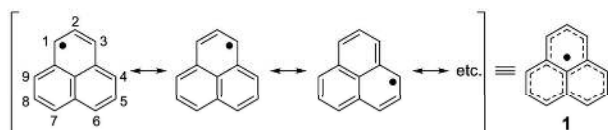
内田 一幸*, 久保 孝史**

Studies on association behavior of phenalenyl radicals

Key Words : phenalenyl radical, association, σ -dimer, π -dimer

はじめに

不対電子を有する有機化合物は有機ラジカル種と呼ばれ、一般に短寿命の反応活性種である。その反応性の高さを活かして複雑な分子骨格を構築するための反応剤として用いられることが多いが、一方で比較的長寿命の有機ラジカル種も存在することが知られており、機能性材料の構成物質として用いられている。図1に示すフェナレニルラジカル (**1**) は代表的な長寿命有機ラジカル種であり、分子骨格の高い対称性 (D_{3h}) に由来する特異な電子構造も有していることから、物性・機能性の観点から数多くの研究が行われている⁽¹⁾。

図1 フェナレニルラジカル (**1**)

* Kazuyuki UCHIDA

1989年3月生

大阪大学大学院理学研究科 化学専攻
(2016年)現在、新日鉄住金化学株式会社
化学品事業部 博士(理学)

E-mail : k-uchida@chem.sci.osaka-u.ac.jp



** 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、大阪大学大学院理学研究科
教授 博士(理学) 構造有機化学

TEL : 06-6850-5384

FAX : 06-6850-5387

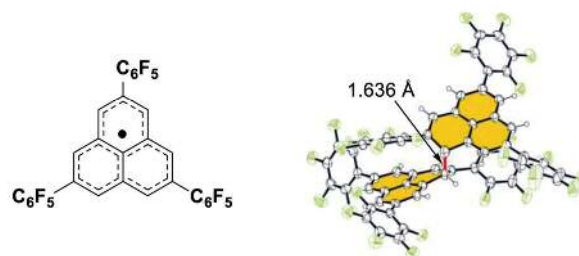
E-mail : kubo@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1は長寿命ではあるものの、他の多くの有機ラジカル種同様、低温溶液中や固体中では二量化し、 σ 結合を形成すると言われている(図2)。一方、置換基を導入することで異なる二量化モードを示すことも近年わかってきた。**1**の固体は単成分で金属的挙動を示すと予測されていることから、化学修飾で結晶構造を制御することは興味深い研究課題となる。本論文では、フェナレニルラジカルの会合挙動を理解する我々の最近の研究について述べる。

様々な二量化モード

以前、我々は**1**の σ ダイマー化を防ぐために嵩高い置換基である *tert*-ブチル (*t*Bu) 基を**1**の2,5,8位に導入したことがある。期待通り**1**の*t*Bu誘導体は固体中で σ 結合の形成が抑えられ、 π ダイマーの形成に至った⁽²⁾。ラジカル種の機能の源となる不対電子を残したまま結晶化に成功したわけである。そこで、他の置換基を導入することで、ラジカルの会合様式がどのように変化するか調べてみることにした。

置換基としてペンタフルオロフェニル基 (C_6F_5) を導入してみたところ、期待とは裏腹に σ ダイマーの形成(結晶の色は淡黄色)が確認された(図2)⁽³⁾。 σ 結合の形成を抑えるには *tert*-ブチル基のような非常に嵩高い置換基が必要であることを示唆するような結果であり、検討できる置換基が著しく少なく

図2 C_6F_5 誘導体とその σ ダイマーの構造

なることを意味している。これには我々は正直かなり落胆した。

ところが、自然とは面白いもので、 C_6F_5 基よりも小さいフェニル (Ph) 基を導入したフェナレニルラジカルは、固体中で π ダイマー (結晶の色は濃青色) を与えることが分かった (図3)。しかも、フェナレニル面間距離が $3.02 \text{ \AA}$ という異常に接近した形での π ダイマー化であった⁽⁴⁾。面間距離が小さいほど金属的な挙動には有利になるため、かなり有望な結果である。

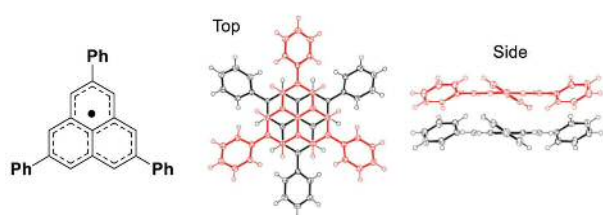


図3 Ph 誘導体とその π ダイマーの top view と side view

さて、そうなるともっと小さな置換基ではどのような二量化モードとなるのか、非常に気になってくる。そこで思い切って非常に小さな置換基であるメチル (Me) 基を導入してみることにした。多段階合成でラジカル前駆体を合成し、脱水素反応でラジカルを発生・結晶化させてみたところ、無色の結晶が得られ、X線構造解析の結果、 σ ダイマーであることが分かった。やはり Me 基では小さすぎるのかと少し落胆したが、脱気封管中で 300°C に加熱し冷却してみたところ、白色結晶に混ざって濃紫色の結晶が得られてきた。X線構造解析の結果、濃紫色の結晶は π ダイマーであることが分かった。すなわち、Me 誘導体は固体中で σ ダイマーと π ダイマーの両方の二量化モードを示すことが明らかとなった (図4)⁽⁴⁾。残念ながら面間距離は Ph 誘導体とさほど変わらず、さらに短い距離で接触させるには置換基の大きさ以外の戦略をとる必要がある。しかし、Me 誘導体の結果から学んだことは、Me 基は非常に小

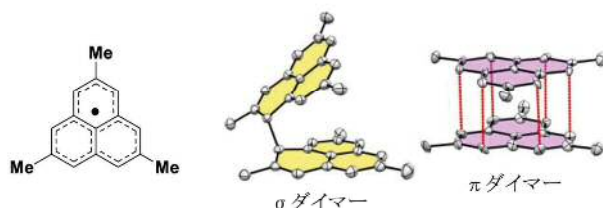


図4 Me 誘導体、およびその σ ダイマーと π ダイマーの構造

さな置換基であることから、**1** は本質的に両方の二量化モードを示すラジカル種であると予想されることである。置換基を選ぶことによって多様な会合様式に導くことができる可能性を示唆する重要な結果である。

二量体の動的挙動

Me 誘導体は固体中で σ ダイマーと π ダイマーの両安定性を有していることが分かった。しかし双方の相対安定性を厳密に調べるには、溶液中での存在割合を決定しなくてはならない。そこで、 -100°C という低温で Me 誘導体の THF 溶液の ^1H NMR 測定を行った。その結果、溶液中には3種類の化学種が存在することがあきらかとなった (図5)。それぞれの化学種の構造を明確にするために二次元 NMR 測定を行ったところ、3種の化合物は、 σ ダイマー (キラル体)、 σ ダイマー (メソ体)、 π ダイマーであることが分かった⁽⁵⁾。さらにピーク強度比から、最も安定な化学種は σ ダイマー (キラル体) であり、 σ ダイマー (メソ体) と π ダイマーはそれぞれ準安定状態であるものの σ ダイマー (キラル体) とのエネルギー差はごくわずか (1 kcal/mol 以下) であり、基本的に3つの化学種はエネルギー的にほぼ縮退していることも分かった。

我々は、二次元 NMR の1つの手法である NOESY を測定した際に非常に奇妙な現象に気づいた。NOESY は通常 $4 \text{ \AA}$ を下回る距離で空間的に隣接する2つのプロトンの間に相関ピークが観測される。

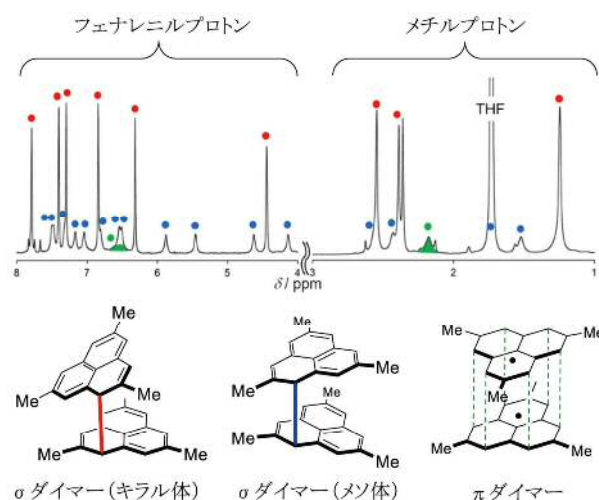


図5 Me 誘導体の低温 ^1H NMR チャート。3色で示したピークに対応する構造がチャートの下に示してある。

ところが σ ダイマー（キラル体）は、1つのプロトンが残りのすべてのプロトン（4 Åを超えるものがほとんど）との間に相関ピークを与えており、しかも π ダイマーのプロトンとの間にも相関ピークを与えた。この異常な観測結果に対し、我々は化学交換という考え方で説明を行った。図6aに示すように、2つのフェナレニル環を結び付けている σ 結合（赤色の結合）が、時間とともにほかの場所に移動するモデルである。例えば2のアリルプロトン（太字青色のプロトン）は σ 結合の移動に伴い2'のビニルプロトンに変化する。NOESY測定中にこの移動が起これば、化学交換という機構で両者の間に特別な相関ピークが現れる。ただ、 π ダイマーのプロトンとの間にも相関ピークを与えるということは、 σ 結合の移動は π ダイマーを経由して起きることを示唆している。それを考慮して我々が導き出した反応機構を図6bに示す。メチル誘導体の σ ダイマー（キラル体）は、 -100°C という低温においても σ 結合が流動的に転移し続ける珍しい化学種である。

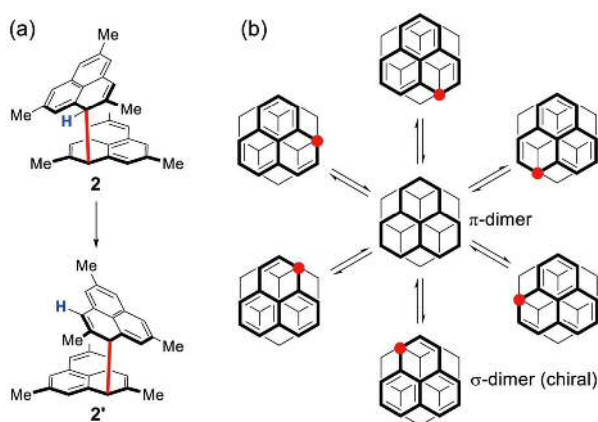


図6 (a) σ 結合の移動に伴うプロトンの環境変化の様子。
(b) π ダイマーを経由して起きる σ 結合の流動的な転移。

理想的なラジカル一次元鎖の構築

^tBu , Ph, Me 誘導体は π ダイマーを形成することがわかった。一方で、 C_6F_5 誘導体は σ ダイマーを与える。実は σ ダイマーの2つのフェナレニル環を結び付けている σ 結合は1.636 Åの長さを持っており、通常の単結合よりも随分と長くなっている。これはその σ 結合が弱いことを意味しており、何らかの外部刺激で開裂させることができると期待される。そこで、 C_6F_5 誘導体の σ ダイマーの結晶を脱気封管中で 300°C に加熱したところ、淡黄色固体が濃

紫色液体となり、それを空冷したところ、濃紫色の針状晶が得られた⁽³⁾。X線構造解析の結果、ラジカルが等間隔で一次元的に積層していることが明らかとなった。10 Kの極低温のX線構造解析においても磁化率測定においても、ラジカルは低温から室温付近まで二量化する様子は見られず、しかも不對電子が分布しているフェナレニル環は不對電子が存在しない C_6F_5 置換基に囲まれている構造となっており、理想的なラジカル一次元鎖の構築に成功したといえる。その場合に期待される特徴的な電子物性は金属的挙動である。そこで、結晶の電気伝導度を測定してみたところ、残念ながら絶縁体であった。これは、フェナレニルの面間距離が3.647 Åもあり、分子間での電子の移動が起きにくくなっているためである。

おわりに

σ ダイマーのみを与えるといわれている無置換のフェナレニルラジカル(1)に置換基を導入することで、不對電子を残したまま結晶状態に導くことに成功した。 π ダイマーや一次元鎖など、様々なラジカル会合モードを作り出すことができたが、置換基をさらに工夫することで、もっと多様な会合の形態を生み出すことができるかもしれない。高次の π 積層体（例えば三量体）や面間距離の著しく小さい一次元鎖の構築は、チャレンジングな研究テーマとなるであろう。そのような特殊な状態にどのような電子物性が潜んでいるのか、非常に興味深い。

参考文献

- (1) Morita, Y.; Nishida, S. In *Stable Radicals*; Robin G. Hicks, Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp. 81–145.
- (2) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620.
- (3) Uchida, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Hatano, S.; Inoue, K. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1823–1829.
- (4) Mou, Z.; Uchida, K.; Kubo, T.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009–18022.
- (5) Uchida, K.; Mou, Z.; Kertesz, M.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665–4672.