

偶然の発見から生まれたラジカル分子

関口章

化学系教授

はじめに

「筑波大学、新たなる挑戦」として我々の研究成果を紹介する機会を与えていただき感謝申し上げます。筑波大学の教官として、また卒業生としても大変光栄なことである。化学の大発見はセレンディブティーと言われる偶然からのものが多く、ここに紹介するラジカル分子の発見も意図していない研究から生まれたものである。TARA センタープロジェクトの「ケイ素およびゲルマニウムを鍵元素とする機能性有機金属分子の設計と創製」による研究成果でもある。炭素と同族でありながら多くの本質的な相違点を持つケイ素およびゲルマニウムの特性を生かすことによって、従来の有機あるいは無機分子では発現し得ない特異な機能を実現する可能性がある。電荷とスピンをいかなる形で分子に組み込むか、ここに合成化学による新物質創製の面白さと、潜在的可能性があり、下記にこれに関連した偶

然の発見を紹介する。

14族元素を中心としたラジカル

不対電子をもつ分子を遊離基、フリーラジカルまたはラジカルという。ラジカルは一般に不安定で単離できるものは少なく、反応や分解の反応中間体として想定されることが多い。ラジカルが有機反応で重要な役割を占めていると考えられるようになったのは1930年代に入ってからである。現在ではラジカルの化学は工業的にも重要なものとなっている。光が開始する多くの反応、光合成、燃焼、呼吸、老化、そのほかの生体の反応にもラジカルが含まれている。さらにはプラスチック、繊維、ゴムをつくる反応のなかにもラジカルの中間体を含むものが数多くある。

一方、有機化合物は共有結合によって成り立っており、共有結合でつながれた2個の原子はスピンの打ち消し合った電子対を

共有する。これを一重項閉殻電子構造にあるという(図1a)。これに対しラジカルは少なくとも1個の対電子をもつ開殻電子構造の分子である(図1b)。この電子の自転スピンの存在こそ磁性の根源であり、常磁性や強磁性の発現に必要な不可欠な要素である。炭素ラジカルの場合、ラジカル中心の炭素原子は通常の4価状態にある場合と異なり、他の原子と4本の共有結合をもたない。ラジカルは対電子が存在するために非常に反応性が高く、通常は化学反応の際に一時的な中間体として現れるにすぎない。ケイ素、ゲルマニウム、スズなどの高周期14族元素を中心としたラジカル化合物を、我々の研究グループは安定な化合物としてグラム単位で合成する方法を発見した(図2)。この化合物は別の化合物を作っていたときに偶然できた。

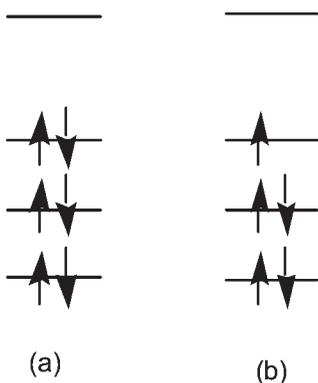


図1 (a)多くの有機分子。閉殻電子構造をもつ。
(b)ラジカル。SOMO軌道に電子が一つ入った開殻電子構造をもつ。

ノーベル化学賞を受賞した筑波大学の白川英樹名誉教授の発見した導電性ポリマーを作ったのも実験ミスが発端であり、今回の発見も「白川効果の産物」であるといつてよい。この偶然の発見を進展させて、これまでケイ素やスズなどの元素を中心としたラジカル分子を安定に合成することも可能にした。これらのラジカルは将来の導電性材料、分子磁石、分子ワイヤなどの材料化学に発展する可能性を秘めている。

〔安定な有機ケイ素、ゲルマニウム、およびスズラジカルの発見〕

炭素原子を中心としたラジカルは、1900年に Gomberg によってトリフェニルメチ

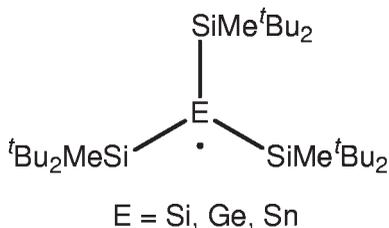


図2 安定高周期14族元素ラジカル

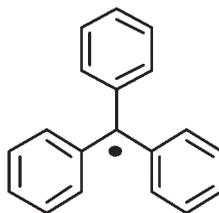


図3 トリフェニルメチルラジカル

ルが、3価の中心炭素を含む比較的安定なラジカルとして初めて発見された(図3)。適当な幾何構造と電子構造をもつラジカルは安定に存在しうる。ケイ素、ゲルマニウム、スズは炭素と同族の14族元素である。その性質や電子状態では共通に理解できる現象を示すことも多いが、高周期元素に特徴的な特性を示すことが多い。しかし、炭素ラジカルに比べ、ケイ素、ゲルマニウム、スズのラジカルはこれまで安定な化合物として合成することは困難であった。我々の研究グループでは一連のケイ素、ゲルマニウム、スズラジカルを黄色~黄褐色を有した純粋な結晶として単離した(図4)。通常のラジカル分子は不対電子が存在するために非常に反応性が高く、不安定であるが、これらの化合物は別のケイ素置換基がラジカル中心を覆う形で安定化している(図5)。我々の開発した手法を用いると、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズの安定ラジカルが簡便にかつ収率よく合成できる。これらの新物質はスピンを有し、可逆的にしかも容易に酸化反応や還元反応を受けることも分

かった(スキーム1)。これらの分子は可逆的多段階電子移動酸化還元系を構築する良い素子となるが、これは電気伝導性との関わりから非常に重要な性質の一つと見られている。これまでは主に無機金属化合物、有機分子性金属等ではよく知られていたものの、高周期元素ではほとんど例がない。

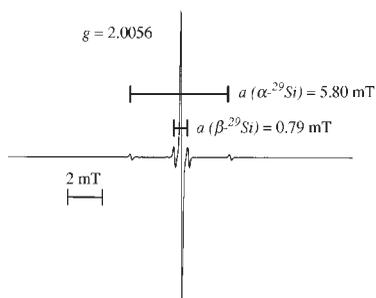


図4 安定シリルラジカルのESRスペクトル

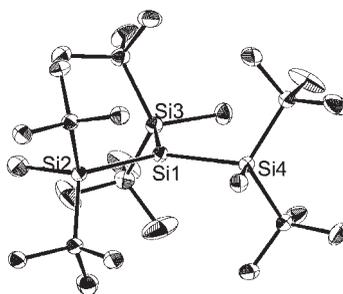
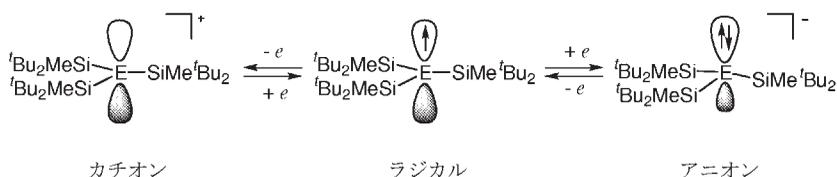


図5 安定シリルラジカルの結晶構造



スキーム 1

今後の展望

安定ラジカルは電荷とスピンを合わせもつ分子であり、導電性や磁性などの電子物性に興味もたれる。今回我々の合成した「高周期 14 族元素安定ラジカル」はこれまでになかった化合物であるから、全く新しい性質が現れる可能性もあり、将来、新規機能性材料への発展が期待できる。また、これらの分子が長い波長の光を吸収することから、可視光によって電気を流すスイッチのように使える可能性もある。また、安定ラジカルは電子スピンを有するため、分子磁石などへの応用も期待できる。今回、我々の研究グループの見い出した合成法を用いることで、安定に利用できるラジカルの種類は周期表を下へと広がっていき、各元素の特性を反映した機能発現が期待される。基礎研究と応用技術への展開が密接に連携しており、基礎研究の成果がすぐに画期的な技術革新に直結する可能性がある。今後、さらにこれらラジカル分子の化学反応性や物理特性を解明するとともに薄膜化することにより、光・電子機能材料への展開も期待している。本研究は、三井物産が特許出願を支援し、子会社である(株)カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート(CNRI)との間で事業化に向けての研究開発を推進している。同時に、研究開発・知的戦略・事業戦略を融合した取

り組みによって、大学の研究シーズを事業化に結び付けるための戦略連携の新しいモデルになることを期待している。

せきぐち あきら