

解説

一重項ジラジカル化学への期待

——ファジーな結合が拓く有機化学の新たな道

あべ まなぶ
安倍 学

広島大学大学院理学研究科

一重項ジラジカルの研究が注目を集めている。

これまで構造有機化学、反応有機化学、理論化学などの各分野で独自に展開してきたが、最近、有用な成果が報告されるようになり、今では分野を超えて幅広いテーマの研究が進められている。

ここでは、一重項ジラジカルのファジーな結合が作る分子構造と分子機能を解説し、今後の展望を紹介する。この研究が有機化学に新しい潮流を生みだすかもしれない。

結合に現れる新しい有機化学について解説する。ジラジカルの言葉の説明から始めて、化学結合を理解するために必要な電子スピン(αスピン, βスピン)とスピン多重度(一重項, 三重項)の話を紹介したあと、化学結合と分子構造の関連、ファジーな結合が作り出す化学の夢について述べる。

ジラジカルとは？

まず「ジラジカル」という言葉から解説していきたい。ラジカルは、原子上に不対電子をもつ化学種の総称であり、通

キノイド構造は、その共鳴形として一重項ジラジカルの状態を描くことができる。したがって、キノイド誘導体も、一重項ジラジカル性をもつファジーなπ結合分子であり、ワク

ラジカル π ダイマーの一重項ジラジカル性

森田らは、安定ラジカルであるフェナレニルラジカル誘導体 **18** が結晶構造中でπダイマーとσダイマーの平衡にある

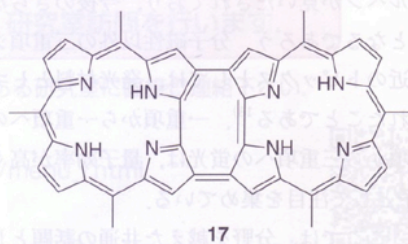
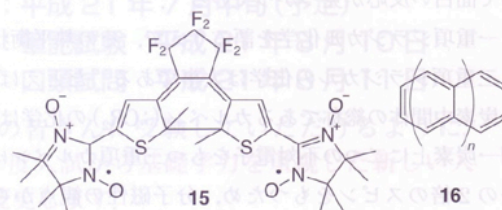
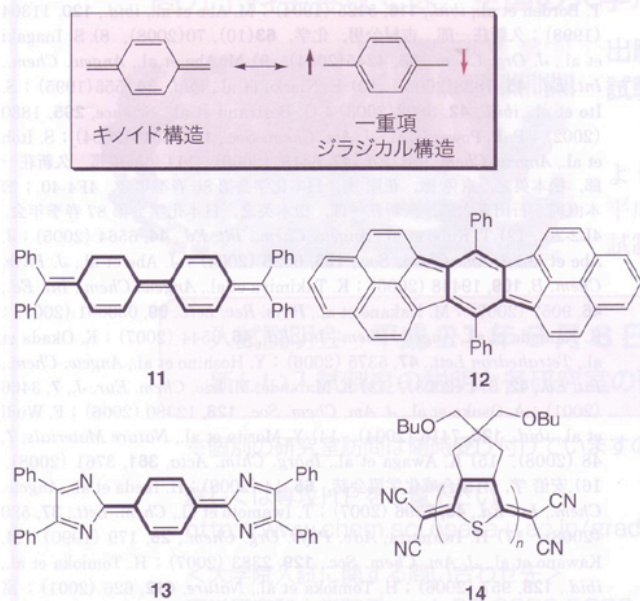


図5 キノイド誘導体における一重項ジラジカル性

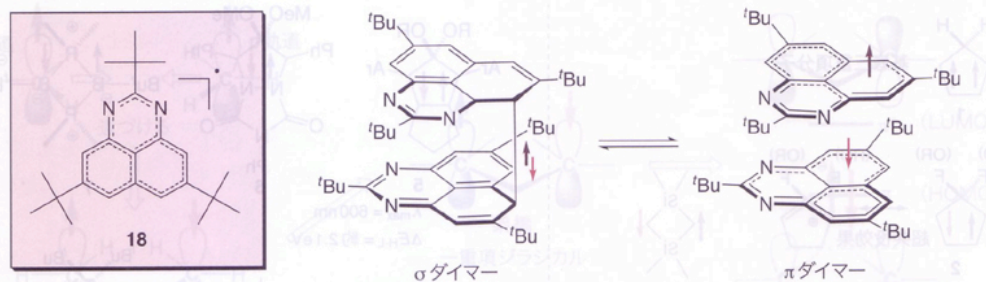


図6 中性ラジカルのダイマーに存在する一重項ジラジカル性

ことを発見し、そのサーモクロミック特性を見いだした(図6)¹⁴⁾。それらの平衡反応も長い結合(一重項ジラジカル性をもつファジーな結合)がもたらした新現象である。また、中性πラジカル、あるいはそれを含むπ電子系化合物を一次的に積層した結晶構造では、π化合物間に結合性の相互作用が生じるので、高い電気伝導性が期待されている¹⁵⁾。

ポットを当てて、ファジーな結合の面白さと今後の展望について解説してきた。ジラジカルが新しい化学を創出する「改革系分子」となるであろう。

分子ハロゲン化 → 分子ハロゲン化反応のメカニズムと反応性