

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時提供先: 文部科学記者会、科学記者会)



2023 年 5 月 30 日
大阪公立大学

2 種類の反応性を併せ持つラジカル分子誕生！

ラジカル動的共有結合×配位結合

<ポイント>

- ◇不対電子（ラジカル）を用いた動的共有結合※¹と、配位結合※²という全く新しい反応の組み合わせで分子を合成
- ◇2 種類の反応は互いを阻害しないことを確認
- ◇センシング材料や多孔質材料など、機能性物質の新しい合成部品開発に貢献

<概要>

大阪公立大学大学院理学研究科の藤原 秀紀教授、酒巻 大輔准教授らの研究グループは、切れたり繋がったりを繰り返す不対電子を用いた動的共有結合と、金属イオンと分子の間に形成される配位結合、2 種類の結合を併せ持つ新分子の合成に世界で初めて成功し、その性質を調べました。その結果、2 種類の反応は互いを阻害せず働くことが示されました。

本研究成果により、異なった種類の結合を組み合わせた物質合成の可能性が示唆され、これまでになかった構造体構築などへの展開が期待されます。

本研究成果は 2023 年 5 月 4 日、国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン掲載されました。

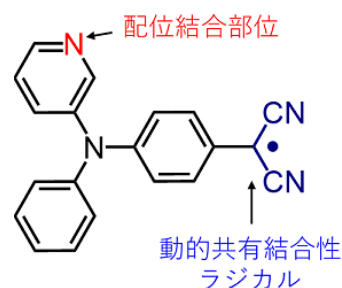


図 1：今回合成した分子の構造式

「ラジカルの動的共有結合」と「金属-配位子反応」。この 2 種類の反応を組み合わせるという非常にシンプルな発想ですが、両者は素性が大きく異なるため共存できるかは自明ではありませんでした。物質合成の新しいパーツとして広く使われることを期待しています。



酒巻 大輔准教授

<掲載誌情報>

【発表雑誌】Angewandte Chemie International Edition

【論文名】A Dicyanomethyl Radical Conjugated with a Pyridylamino Group: Combining Radical-based Dynamic Covalent Chemistry and Coordination Chemistry

【著者】Hiroki Hasegawa, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara

【掲載 URL】<https://doi.org/10.1002/anie.202302498>

<研究の背景>

切れたり繋がったりを繰り返す共有結合は動的共有結合と呼ばれ、物質の自己集合化や自己修復性材料への応用が期待されています。対を作っていない電子（ラジカル）2つが結合する反応（二量化）とその逆反応（開裂）は、副生成物が生じず、触媒を必要としないことから最もシンプルな動的共有結合です。一方、物質の自己集合における別の重要な相互作用として、金属イオンと分子（配位子）の間で形成される配位結合があります。しかしながら、これら2種類の反応性（ラジカルの動的共有結合と金属-配位子間の配位結合）を併せ持つ分子はこれまで合成例がなく、これらが互いを阻害せずに働くかどうかは明らかになっていませんでした。

<研究の内容>

本研究では、金属イオンへの配位結合部位を持つ動的共有結合性ラジカルを初めて合成し、その性質を調べました。このラジカルは溶液中で単量体と二量体の間を行き来しています。そこに金属イオンを加えると、二量体2分子と金属イオン2つからなる環状錯体が選択的に生成されました（図2）。また図2（右）環状錯体のラジカル間共有結合は、熱や圧力を加えることで開裂し、再度結合する動的共有結合性を示しました。さらに、この環状錯体に金属イオンとより強く配位結合する分子を加えることで、二量体を金属イオンから外すことに成功しました。この研究成果から、ラジカルの動的共有結合と金属-配位子結合という2つの結合形成反応が互いを阻害せずに働くことが示されました。

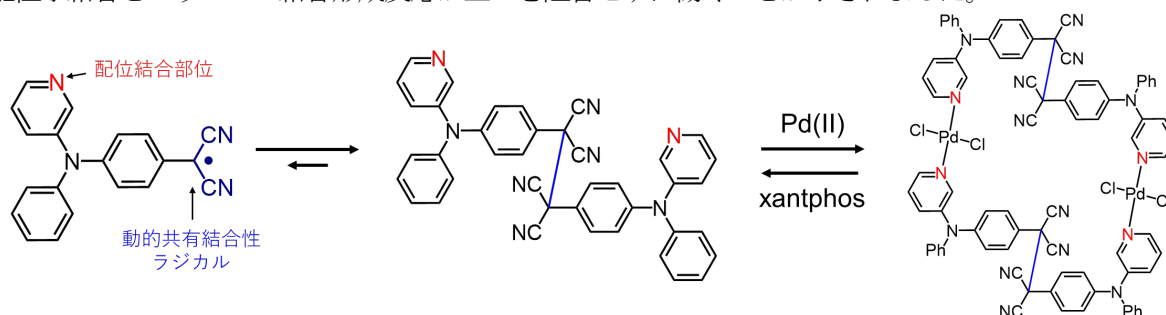


図2：（左）今回開発したラジカル、（中）ラジカルの二量体、（右）環状錯体

<期待される効果・今後の展開>

今後は、外部刺激に応答するセンシング材料やホスト分子、金属有機構造体（MOF）^{※3}と共有結合性有機構造体（COF）^{※4}の両方の特徴を持つ周期構造体の構築などへの展開が期待できます。

<資金情報>

本研究は、科学研究費補助金 基盤研究(C)（課題番号：18K05264）、基盤研究(B)（課題番号：20H02726）、学術変革研究 (A)（課題番号：JP20H05866）、公益財団法人 小笠原敏晶記念財団の支援の下で実施されました。

<用語解説>

- ※1 動的共有結合：原子間で電子のペア（電子対）を共有することで形成される化学結合を共有結合といい、さらにその結合が切れたり繋がったりを繰り返すものを動的共有結合という。
- ※2 配位結合：一方の原子からもう一方の原子へ電子対を供給して形成される結合。
- ※3 金属有機構造体（MOF）：金属と有機分子間の配位結合によって形成される周期構造体。
- ※4 共有結合性有機構造体（COF）：動的共有結合によって形成される周期構造体。

【研究内容に関する問い合わせ先】
大阪公立大学大学院 理学研究科
准教授：酒巻 大輔（さかまき だいすけ）
TEL：072-254-9708
E-mail：sakamaki@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】
大阪公立大学 広報課
担当：國田（くにだ）
TEL：06-6605-3411
E-mail：koho-list@ml.omu.ac.jp