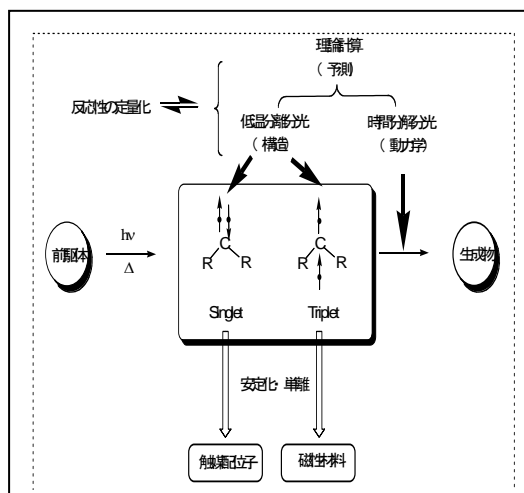


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-4. 反応性中間体
小項目	12-4-2. カルベン、ナイトレン

概要（200字以内）

一重項（S）と三重項（T）の2個の電子状態を持ち、それぞれが特異な反応性を示す有機化学ではユニークな中間体カルベンの研究は、生成物分析による間接的な手法から、分光學と理論計算を組み合わせた直接的な手法の導入によって、飛躍的な展開を見せている。寿命（ピコ秒から半永久的）、反応性（求電子性から求核性）、用途（合成中間体から分子素材）、S-Tエネルギー差（—数十から+十数 kcal/mol）なども非常に大きな広がりを見せており、今後もさらに大きな展開が予想される。



現状と最前線

カルベンがラジカルとは異なるユニークな活性種として認識されたのは、1950年代に入ってからである。以来カルベンの研究は多方面に亘り非常に活発に行われるようになり、今日に到っている。

カルベンは一重項と三重項という二つの電子状態を持つ点において、有機化学に登場する化学種の中でユニークな存在である。どちらの電子状態が安定化かは構造によって変化し、また、それぞれの電子状態での反応性も異なる。有機化学者は通常は一重項状態の分子のみを扱うので、多重度を意識する機会は少ない。一方、カルベンはC-H結合とも反応する高い反応性を有し、さらに二価であるので、同時に二個の結合を形成できる。この点において合成化学的にもユニークな存在である。その意味において、カルベンの化学は理論、合成両面において有機化学の発展に大きな貢献をしてきた。

有機化学的な観点から、カルベンの化学の展開を眺めてみると、大きく三つの時期に分けることができる。

最初は、様々な構造のカルベンが発生させられ、その特異な反応が認識されてきた黎明期である。この時期では、有機化学と物理化学の間の連携は少なく、カルベンの二つの電子状態、一重項と三重項での挙動の差異などへの関心は未だ希薄であった。

その後、多重度も含めた反応性への関心が高まり、それ解明し、整理することを目指した研究が展開された時期が続く。この時期には反応性への理解も深まり、反応に関与する多重度はもとより、基底状態多重度、一重項—三重項間のエネルギー差 (ΔG_{ST}) などまで議論されるようになった。しかし、このような議論も多くは生成物分析に基づいた間接的なものに留まっていた。

その後が続いた今日までの十数年の間のこの分野の研究の展開は、非常にめざましいものであった。その主な要因として、以下の三点が挙げられる。

第一にレーザー光源とコンピュータの登場によって、様々な分光学的手法が利用できるようになり、様々な視点からカルベンを直接観測できるようになったことがあげられる。これによって、これまで生成物分析によって間接的にしか分からなかったカルベンの構造と反応性が、非常に詳細に解明されるようになった。

第二に、コンピュータとソフトの飛躍的進歩によって、理論計算による予測が、迅速かつ精確に行えるようになったことがあげられる。重要なことは、一般的には困難であった比較的大きな分子や、開殻電子構造を持つカルベンに対しても、有機化学者までもが、予測が行えるようになったことである。これによって、様々な構造のカルベンの一重項—三重項エネルギー差、それらの構造、反応性が詳細に理解できるようになった。

最後に、合成試薬の発展と有機化学の周辺の分析技術の進歩があげられる。これは、様々な構造のカルベンの前駆体の合成を可能にし、またカルベンから誘導される生成物の詳細な分析も可能にした。

この結果、カルベンへの理解は非常に深まると同時に、様々な新しい展開がされてきた。例えば、寿命に関して言えばナノ秒以下の短寿命のものから、半永久的に存在できる安定なものまで実現されている。その結果、これまで一過性の中間体であったカルベンが特異な試薬として注目を集め始めた。例えば、安定な一重項状態は触媒の配位子として用いられ、その重要性が認められている。一方、安定な三重項状態は、高スピンのユニット、ひいては磁性材料の構成単位として注目を集めている。また、反応性も驚くほど多様である。例えば、10Kでもメタンと反応するという非常に求電子性の強いものもあれば、カルボニル炭素へ攻撃するという求核性を示すものまでである。また、一重項—三重項のエネルギーギャップも非常に広範囲に及び、三重項が基底状態でそのエネルギー差は約+十数 kcal/mol のものから、一重項が基底状態でそのエネルギー差は約-数十 kcal/mol のものまでである。

このようにカルベンの化学は、ここ数年急速な展開を見せている。今後この新手法を駆使した研究はさらに展開し、様々な新しい局面が開けるであろう。以下項目別にまとめる。

このようにカルベンの化学は、ここ数年急速な展開を見せている。今後この新手法を駆使した研究はさらに展開し、様々な新しい局面が開けるであろう。以下項目別にまとめる。

計算による予測：一重項—三重項エネルギー差 (ΔG_{ST})、様々な反応の活性化エネルギー、それらへの溶媒の効果、分光学的特性などの予測が可能になっているが、今後益々複雑な系に関しても適用可能になり、非常に大きな役割を演じると予測される。

分光学的観測：低温マトリクススペクトルによる構造確認と時間分解スペクトルによる速度論的解析が果たした役割は多大であった。今後、時間分解能がさらに向上し、高い反応性を持つカルベンの反応性や、前駆体励起状態での挙動が解明されよう。

新しい観測手段の開発：カルシエランドのような分子フラスコ内でカルベンを発生させ、それを室温で直接観測し、その反応の動力学を研究する試みが行われ、新しい知見が得られている。このような手法がさらに一般化されることが予想される。

総合的な反応性の定量化：多様な反応性を示すカルベンの反応性を多重度も含めて総合的に解釈する手法として、電子親和力とイオン化ポテンシャルを計算によって定量化するアプローチがあるが、この様な手法が、より広汎に精度高く展開されるであろう。

前駆体の開発：前駆体は比較的限定されている上、ジアゾ化合物などそれ自体が不安定なものが多く、実験的研究上制約がある。応用性が広く、安定な前駆体の開発が望まれる。

単離と応用：一重項カルベンは既に多くの構造のものが単離され、触媒配位子として使用されているが、さらに新しいものが開発され、利用されるであろう。三重項カルベンの完全な単離も実現され、磁性材料への道が開かれる。

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題
精度の高い計算手法の開発とそれを用いた予測、安定な一重項カルベンの合成と試薬への応用、総合的な反応性の定量化、安定で応用性の広い前駆体の開発
・10年後までに解決・実現が望まれる課題
三重項カルベンの単離と有機磁性材料への応用、新しい観測手段の開発

キーワード

理論計算、時間分解スペクトル、低温分離分光、構造と多重度の関連、単離

(執筆者：富岡 秀雄)