

2025年12月17日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

テトラゼンラジカルカチオン塩の単離と構造決定に成功 —安定ラジカルを触媒とする持続可能な酸化反応技術の創出—

【発表のポイント】

- これまで単離^(注1)例のなかった「テトラゼンラジカルカチオン塩^(注2)」の初の単離と構造決定に成功しました。
- 非芳香族^(注3)構造でありながら空気中で安定な窒素ラジカルカチオンを実現し、その安定化要因を解明しました。
- 本化合物を触媒量用いることで、アルコールの酸化反応を穏和な条件下で高効率に達成しました。

【概要】

2-テトラゼンは、窒素原子が4つ直線的に連なった構造をもつ化合物群で、エネルギー材料などの用途が研究されています。しかし、その一電子酸化^(注4)で生じるテトラゼンラジカルカチオンは、これまで分光学的^(注5)手法で存在が確認されるのみで、単離や構造決定には至っていませんでした。

東北大学大学院薬学研究科の岩淵好治 教授、笹野裕介 准教授、大城彩里 大学院生らの研究グループは、アダマンタン^(注6)骨格を導入した新規2-テトラゼンを設計し、そのラジカルカチオン塩の単離と構造決定に世界で初めて成功しました。この化合物は室温・空気中で長期間安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィー^(注7)による精製も可能です。従来の窒素ラジカルカチオンは、ベンゼン環など芳香族骨格による電子の非局在化^(注8)によって安定化されてきました。本研究で得られた化合物は、非芳香族構造でありながら極めて安定という特徴をもちます。さらに、この安定ラジカルカチオン塩を触媒量用いることで、アルコールの酸化反応^(注9)を穏和な条件下で効率的に進行させることに成功しました。

本研究は、安定ラジカルの新たな分子設計指針を提示し、持続可能な酸化反応技術を提案するものです。

本研究成果は2025年12月15日付で米国化学会誌 Journal of the American Chemical Society にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

ラジカルは、少なくとも 1 つの対電子^(注 10)をもつ化学種であり、一般には寿命が短い不安定な分子です。しかし、構造的要因によって十分に安定化される場合もあり、なかには室温・空气中で長期間存在する「安定ラジカル」も知られています。安定ラジカルは、非ラジカル性分子にはない特異な性質をもつことから、有機電子材料や触媒など幅広い分野で注目を集めています。なかでも窒素原子を含むラジカルカチオンは、ベンゼン環などの芳香族骨格と電子を非局在化すること（いわばラジカルの「希釈」）で安定化される例が多く、これまでにトリアリールアミン^(注 11)などが代表的な構造として知られています（図 1A）。一方で、芳香族構造をもたない安定窒素ラジカルカチオンはほとんど知られておらず、その機能は未解明の領域です。

2-テトラゼンは、窒素原子が 4 つ直線的に連なった構造をもつ化合物群で、エネルギー材料などの用途が研究されています（図 1B）。1960 年代から 1980 年代にかけて、いくつかの 2-テトラゼン化合物が一電子酸化によりラジカルカチオンを生成することが報告されていましたが、これらの種は分光学的な手法でのみ確認されており、その安定性についてはほとんど言及がなく、室温では不安定であることが示されているのみでした。そのため、テトラゼンラジカルカチオン塩が単離・構造決定された例はこれまでありませんでした。

今回の取り組み

今回、東北大学大学院薬学研究科の岩淵好治 教授、笹野裕介 准教授、大城彩里 大学院生らの研究グループは、2-テトラゼンラジカルカチオン塩の単離と構造決定に世界で初めて成功しました。岩淵教授らがこれまで研究してきた安定ニトロキシラジカル^(注 12) 2-azaadamantane *N*-oxyl (AZADO) の構造を参考に、新規 2-テトラゼン化合物 1,2-di(2-azaadamantan-2-yl)diazene (DAD) に対応するラジカルカチオン塩 **1** を設計しました（図 2）。ダイヤモンドの部分構造として知られるアダマンタン骨格が、**1** のラジカルの安定化に寄与することを期待しました。

実際に DAD (**2**) を合成し、塩素ガスによる一電子酸化の後に対アニオン^(注 13) を嵩高いホウ素アニオンへと交換したところ、ラジカルカチオン塩 **1** が赤色固体として得られました（図 3）。化合物 **1** はラジカルカチオン塩であるにもかかわらず、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が可能なほど高い安定性を示すことを見出しました。また、**1** の X 線結晶構造解析^(注 14) による構造決定に成功しました。

本研究で興味深いのは、なぜ芳香族構造をもたない DAD ラジカルカチオン塩 **1** が安定であるかという点です。そこで、テトラゼンラジカルカチオンの安定性に主骨格が与える影響を精査しました。アダマンタン骨格から順次炭素原子

を減らした4種類のDAD類縁体(図4)を合成し、ラジカルカチオンへの変換を試みました。その結果、9-アザビシクロ[3.3.1]ノナン構造(図4の赤で示した構造)が空気中での安定性を担う鍵構造であり、これより主骨格の炭素数が減少した類縁体では、ラジカルカチオンの安定性が大きく低下することを明らかにしました。

さらに研究グループは、DADおよびそのラジカルカチオン塩の酸化触媒としての機能を開拓しました。これまで、2-テトラゼンの酸化還元^(注15)特性は電気化学的に研究されてきたものの、その触媒としての機能はまったく未開拓でした。検討の結果、DADおよびそのラジカルカチオン塩が、医薬品等の高付加価値化合物の合成において重要なアルコールの酸化反応において高い触媒活性を示すことを見出しました。特に、DADはニトロキシルラジカル触媒AZADOよりも高い活性を示し、漂白剤にも利用される安価で毒性の低い酸化剤・次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を用いて、基質アルコールに対してわずか1/1000倍量のDADを添加するだけで、0℃で効率的に酸化反応を進行させることが可能であることを明らかにしました(図5)。

今後の展開

本研究では、2-テトラゼン構造を基盤とする新たな安定ラジカルカチオン塩の創製に成功しました。これは、ラジカルカチオンの安定化にアダマンタン骨格が有効であることを示し、安定ラジカルカチオンの新しい分子設計指針を提示する成果です。さらに、本研究で得られたテトラゼンラジカルカチオン塩の、高活性アルコール酸化触媒としての機能開発にも成功しました。今後は、テトラゼンラジカルカチオンの特異な酸化還元特性を生かし、医薬品合成に役立つ新しい触媒や、生体内で起こる酸化還元反応の理解に貢献する化学ツールとしての応用が期待されます。

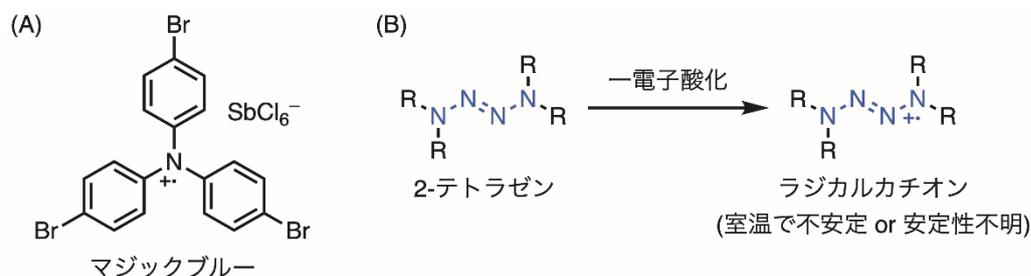


図1. (A) 代表的な窒素含有安定ラジカルカチオン塩. (B) 2-テトラゼンと対応するラジカルカチオン.

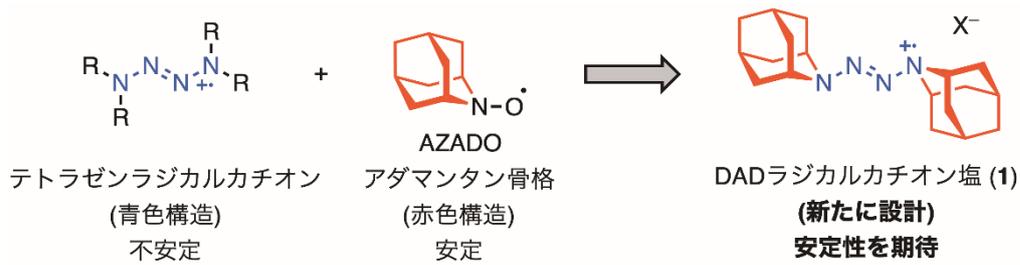


図 2. 安定テトラゼンラジカルカチオン塩の設計

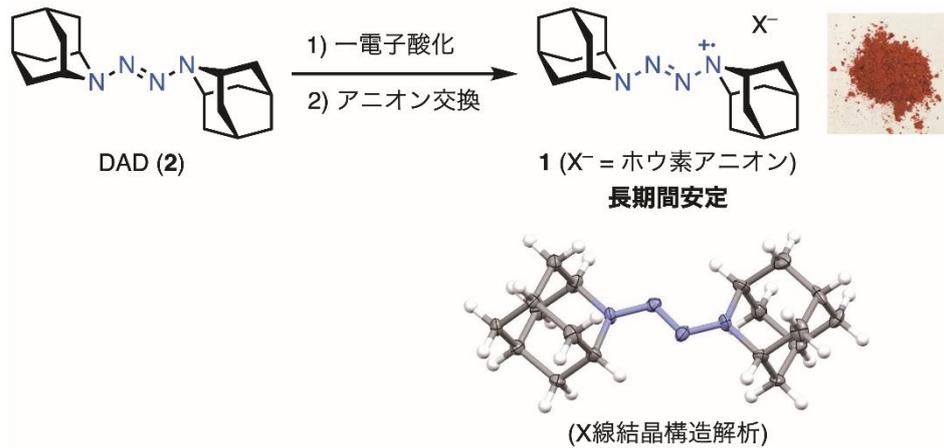


図 3. 安定テトラゼンラジカルカチオン塩の合成

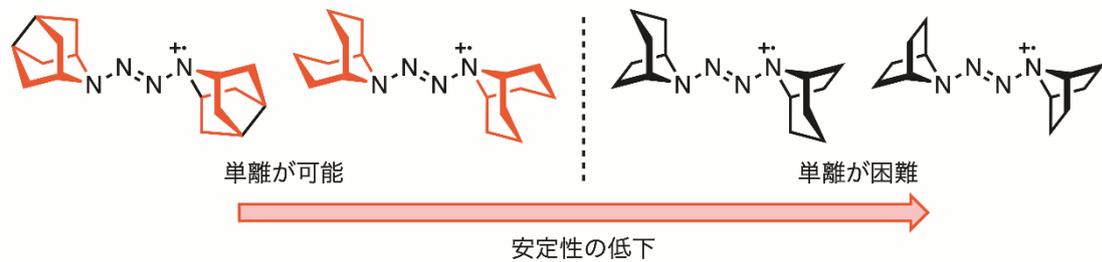


図 4. テトラゼンラジカルカチオンの構造と安定性の相関

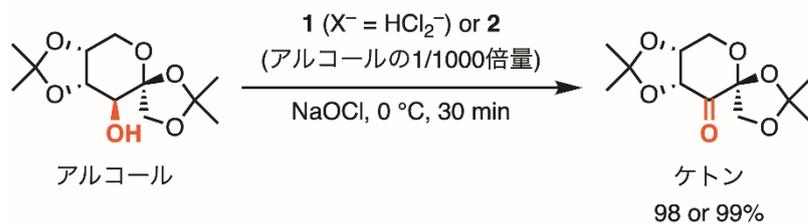


図 5. アルコール酸化触媒としての応用 (例)

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (25H01015, 25KJ0617, 23K27289, 21H05210, 21H05215)、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 次世代研究者挑戦的研究プログラム (SPRING, JPMJSP2114)、JST さきがけ (PRESTO, JPMJPR2373, JPMJPR23Q1)、および国立研究開発法人日本医療研究開発機構 (AMED) 生命科学・創薬研究支援基盤事業創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム (BINDS, JP22ama121040) の支援を受けて行われました。本論文は『東北大学 2025 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業』の支援を受け Open Access となっています。

【用語説明】

- 注1. 単離：混ざり合った化合物の中から、目的の化合物だけを純粋な状態で取り出すこと。
- 注2. ラジカルカチオン塩：一般的な分子は電氣的に中性であり、全ての電子がペアになっているが、ここから1つの電子を取り去ると正の電荷（カチオン）と不対電子（ラジカル）を併せもつ化学種（ラジカルカチオン）が生じる。このラジカルカチオンが、電荷のバランスを取るために負のイオン（対アニオン）と組み合わせさせたものがラジカルカチオン塩である。
- 注3. 芳香族：ベンゼンのように、原子が特定の大きさの環を作り、その中で電子が均一に動き回っていて（＝電子が非局在化して）特に安定な構造をもつ化合物群。
- 注4. 一電子酸化：分子から電子を1個だけ取り除く反応。
- 注5. 分光学：光（電磁波）を使って物質の性質を調べる学問。
- 注6. アダマンタン：ダイヤモンドのように堅固な立体構造をもつ炭化水素。
- 注7. シリカゲルカラムクロマトグラフィー：粉末状のシリカゲル（ケイ酸）を詰めた筒（カラム）を通して、化合物を溶媒で流し分ける精製方法。電氣的に中性な分子を分離・精製するための最も一般的な手法であるが、イオンを含む化合物をこの方法で分離できる例はまれである。したがって、本研究でラジカルカチオン塩をこの方法で精製できたことは、この化合物が非常に安定であることを示している。
- 注8. 非局在化：電子が特定の原子に固定されず、分子全体に広く分布して安定化する状態。
- 注9. アルコールの酸化反応：アルコールを化学的に変化させてアルデヒドやケトンなどの化合物に変える反応。
- 注10. 不対電子：対（ペア）になっていない電子。
- 注11. トリアリールアミン：1個の窒素原子に3つのアリール基（ベンゼンなどの芳香族環）が結合した化合物。
- 注12. ニトロキシルラジカル：酸素と窒素を含むラジカル構造（N-O \cdot ）をも

つ分子。代表例は AZADO で、アルコールを酸化する触媒として使われている。

注13. 対アニオン：正の電荷をもつイオン（カチオン）とペアになる負の電荷をもつイオン。

注14. X線結晶構造解析：結晶にX線を当て、その回折パターンから原子の配置を解析する手法。分子構造を直接「見る」ことができる最も信頼性の高い方法。

注15. 酸化還元：電子のやり取りによる化学反応。電子を失う側が酸化、電子を受け取る側が還元と呼ばれる。

【論文情報】

タイトル：Air-Stable Tetrazene Radical Cation Salts: Structural Requirements and Oxidation Catalysts

著者：Ayari Oshiro, Yusuke Sasano,* Shu Saito, Yasuyuki Araki, Soichiro Sugiyama, Eunsang Kwon, Shinji Kajimoto, Yuse Kuriyama, Shohei Yoshinaga, Masaya Takahashi, Katsuhiko Sato, Naoki Shida, Yusuke Ishigaki, Mahito Atobe, and Yoshiharu Iwabuchi*

*責任著者：東北大学大学院薬学研究科 教授 岩淵好治、東北大学大学院薬学研究科 准教授 笹野裕介

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.5c15272

URL：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c15272>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学大学院薬学研究科

教授 岩淵好治

TEL: 022-795-6846

Email: y-iwabuchi@tohoku.ac.jp

准教授 笹野裕介

TEL: 022-795-6848

Email: ysasano@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学大学院薬学研究科・薬学部

総務係

TEL: 022-795-6801

Email: ph-som@grp.tohoku.ac.jp