

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：14101

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21106013

研究課題名(和文)有機磁性材料の構築を目指したポリジアゾ化合物の集積合成

研究課題名(英文)Integrated Synthesis of Polydiazo Compounds toward the Construction of Organic Magnets

研究代表者

北川 敏一 (Kitagawa, Toshikazu)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20183791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,000,000円、(間接経費) 8,100,000円

研究成果の概要(和文)：多数の三重項カルベン分子を互いに強磁性相互作用するように連結することにより、有機強磁性体につながる高スピンポリカルベンが実現できると期待される。本研究では、実用的な強磁性材料となるポリカルベンを構築するために、安定な三重項カルベンユニットを開発するとともに、多段階カップリング反応によるポリジアゾ体の合成と、その光照射により発生するポリカルベンの特性化を行った。また、逐次的菌頭反応に有効な、イオン液体を溶媒とするワンポット反応を検討した。

研究成果の概要(英文)：Polycarbenes generated from properly-designed polydiazo precursors represent potential components for organic magnets. To construct high-spin polycarbenes, the spins of the component carbene units should interact ferromagnetically. In this study, sterically protected poly(diaryldiazomethanes) were synthesized by integrated reaction, and the properties of the corresponding carbenes were studied.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機磁性体 三重項カルベン 高スピンポリカルベン ジアゾメタン 菌頭カップリング デンドリマー
イオン液体

1. 研究開始当初の背景

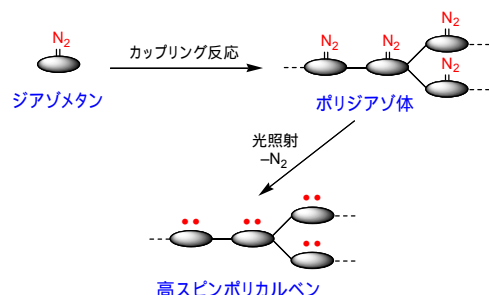
金属元素を含まない有機物質で強磁性材料を構築することが、今日の有機機能化学分野の大きな課題の一つである。これを実現するためのスピン源として、一つの炭素原子に2個の対電子をもつ三重項カルベンが有効である。一般に三重項カルベンは極めて不安定で短寿命であるため、磁性材料に用いるには高度に安定化する必要がある。本研究に先立ち、我々はジアリールカルベンに対する立体保護基の導入が長寿命化に有効であることを明らかにしており、これを利用した有機強磁性体の開発が期待されていた。

2. 研究の目的

有機強磁性体を構築するために、対電子をもつ有機分子をスピンが同一方向になるように(強磁性相互作用し、高いスピン状態となるように)、多数連結することが必要である。そのためのスピン源として三重項カルベンが有効であり、これを互いに強磁性相互作用するように多数連結して高いスピン密度をもつポリカルベンを構築すれば、有機強磁性体の実現できると期待される。三重項カルベンは対応するジアゾメタンの光脱窒素反応により効率良く発生するため、本研究では、多数のジアゾメタンを共役系で連結してポリジアゾ体を合成し、これを前駆体とするポリカルベンの発生と特性化を行うこととした。

3. 研究の方法

安定三重項カルベンを与える前駆体モノジアゾ化合物を合成するとともに、反応集積化に焦点を当てつつこれを連結することにより、ポリジアゾ化合物を合成する。ポリカルベンは分子中にカルベン部位の欠陥があると磁性相互作用が分断されてしまうため、ジアゾ基を損傷しない連結プロセスを用いる必要がある。本研究では、菌頭カップリング反応を用いてジアゾ基の欠陥の少ないポリジアゾ体を合成し、光照射によるカルベン発生を検討した。



具体的には、以下の順序で研究を進めた。

(1) ジフェニルカルベンの立体保護のため、オルト位またはパラ位にかさ高い置換基を導入したジフェニルジアゾメタンを合成する。この分子に光照射することにより発生す

るモノカルベンを特性化する。

(2) 立体保護基を持つジアリールジアゾメタンを菌頭カップリング反応により連結してジアゾ基の欠損の少ないポリジアゾ体を合成し、その光脱窒素化によるポリカルベンの発生と特性化を行う。

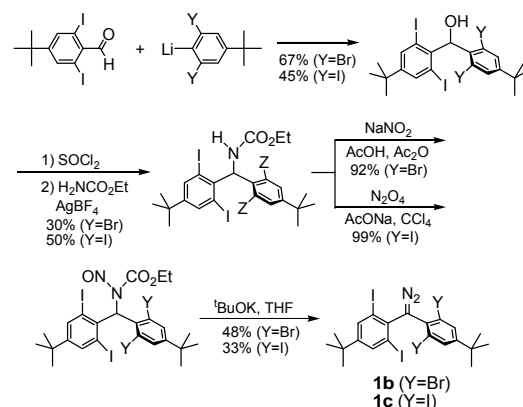
(3) 多段階反応を時間的反應集積化により効率的に行うのに適したイオン液体を溶媒として用い、ジフェニルジアゾメタン及びそのモデル化合物であるベンゾフェノン誘導体の菌頭カップリングにより、簡便な作業で dendrimer を得る方法を開発する。

4. 研究成果

(1) 立体保護基による三重項ジフェニルカルベンの長寿命化

オルトヨード基で保護された三重項ジフェニルカルベン

2,6-ジヨード置換ベンズアルデヒドと 2,6-ジハロフェニルリチウムとの反応により4個のオルトハロゲン基を持つジフェニルメタノールを合成し、カルバメートを経由してジアゾメタン **1b**, **1c** を得た。



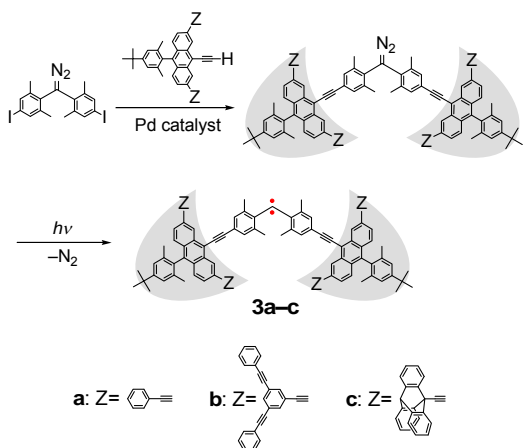
Carbene	$t_{1/2}$	X	Y
2a	16 s	Br	Br
2b	24 s	I	Br
2c	18.4 min	I	I

これらのジアゾメタンのレーザー閃光光分解を行った結果、脱窒素化により生じた三重項カルベン **2b**, **2c** の過渡吸収が認められた。この吸収の減衰速度から、半減期($t_{1/2}$)はそれぞれ室温で 24 s 及び 18.4 min であり、以前合成したテトラプロモ体 **2a** ($t_{1/2} = 16$ s) よりも長寿命化していることが判明した。特に **2c** で著しい長寿命化が認められたことから、オルト位ヨウ素の大きな原子半径と長い C-I 結合によりカルベン中心炭素が効果的に立体保護できることが明らかとなった。

パラ位巨大置換基で保護された三重項ジフェニルカルベン

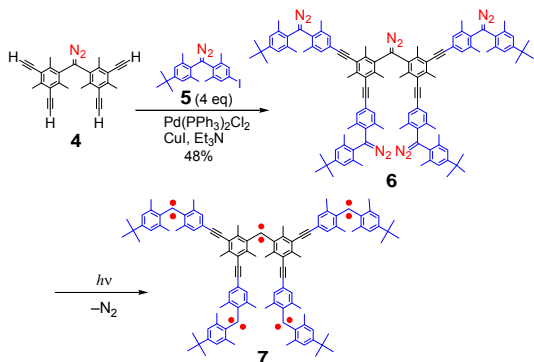
上述のように、オルト置換基によるジフェニルカルベンの立体保護効果が示されたが、さらに大きなオルト置換基の導入は、前駆体ジアゾメタンの分子内混雑のため困難とな

る。そこで、パラ位の巨大置換基により立体保護されたカルベンを与えるジアゾメタンを合成した。その光分解により発生したカルベン **3a-c** の寿命(τ)はそれぞれ 2.2、2.5、10 s であり、剛直で立体的に広がった構造のトリプチセン骨格がカルベン中心の保護に最も有効であることが分かった。



(2) ポリジアゾ化合物の合成と安定高スピンポリカルベンの発生

4 個の *m*-エチル基を有するジメシチルジアゾメタン **4** と *p*-ヨード基を持つジアリールジアゾメタン **5** (4 eq) を連結し、ペンタジアゾ化合物 **6** を収率 48% (GPC 精製後の単離収率) で得た。IR スペクトルにおける C=N₂ 伸縮振動の吸収強度から、**6** の 5 個のジアゾ基は全く欠損していないことが示された。ジアゾ基が菌頭反応条件及び光、熱、酸に対して通常不安定であるにもかかわらず著しい収率低下が見られなかったことから、 σ -メチル基による立体保護の有効性が示された。



2-MTHF マトリックス中、**6** を 77 K で光分解 (>300 nm) し、ESR 測定を行ったところ、脱窒素により発生したペンタカルベン **7** に帰属できるブロードなシグナルが 330 mT に観測された。110 K に昇温するとこのシグナルは消失し、三重項モノカルベンによるシグナルが 40 および 450 mT に現れた。さらに昇温すると、このシグナルは 130 K で消失した。以上の結果は、カルベンユニットの熱分解により磁氣的相互作用が段階的に失われ、孤立した三重項カルベンになったためと

解釈される。SQUID による磁化率測定から求めたスピン量子数は $S = 4.39$ (3 K) であり、ペンタカルベンが強磁性的に相互作用した場合の理論的予想値 $S = 5$ に近い値であった。予想値からのずれは一部のカルベンユニットが欠損していることを示しており、原因として光照射時にカルベンユニットの一部が二次的分解を受けた可能性が考えられる (図 1 B, C)。

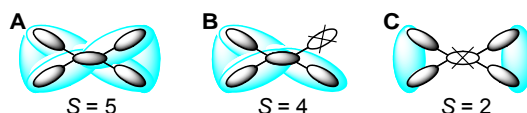
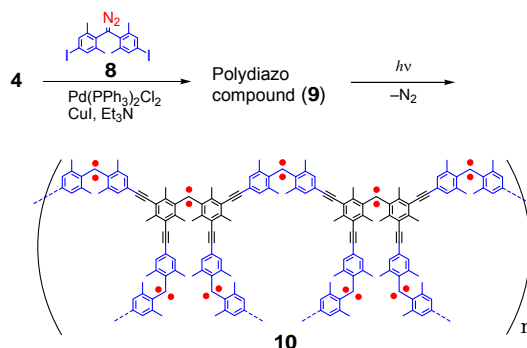


図 1. ○: カルベンユニット ○×: カルベンの欠損部位

ジアゾメタン **4** とパラ位に 2 個のヨード基を持つジアゾメタン **8** の菌頭カップリングでは、ポリジアゾ体 **9** が得られた。GPC 分析により求めた分子量から、ジアリールジアゾメタンユニットが約 70 個連結していることが示された。

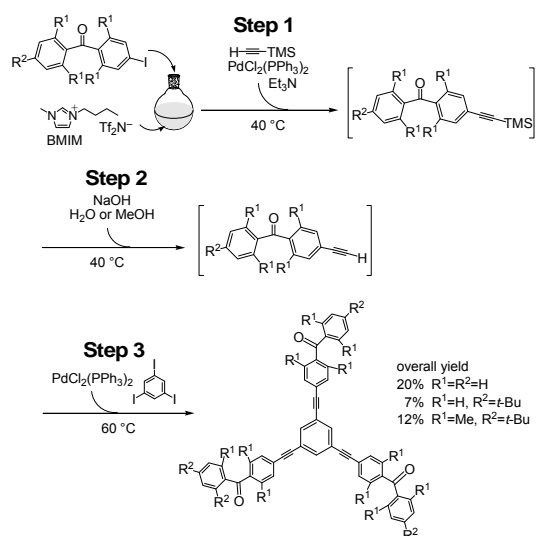


9 の光照射により発生したポリカルベン **10** は、SQUID 測定結果の二成分 fitting により、スピン量子数 $S = 18.1, 2.21$ (3 K) を持つことが示された。高スピン成分の S 値から最大約 18 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していると考えられるが、ポリジアゾ体の分子量からの理論値 $S \approx 70$ よりは低かった。この原因として、分子中のカルベンユニットの部分的欠損が考えられる。強磁性相互作用している 70 量体ポリカルベンの中央部分で 1 か所欠損が発生すると相互作用が途切れ、 S は約 1/2 に減少してしまうと推測される。わずかな欠損によりスピン量子数が大幅に減少するため、ポリマー化に際してのジアゾ基の損傷及び光照射時の不完全脱窒素とカルベンの二次分解を極力低減することが、今後の課題である。

(3) 時間的反応集積化による dendroimer 形成

立体保護基をもつジフェニルジアゾメタンはジアゾ基が保護されているためクロスカップリングの反応条件でも損傷を受けないという特徴を持つ。ジアゾメタンをワンポット逐次反応で段階的にカップリングする

ことにより、 dendritic-type のポリジアゾ化合物が合成できると期待される。ワンポット逐次反応による分子連結を狙い、ジアゾメタンのモデル化合物であるケトンを用いて dendritic-type 形成を検討した。4-ヨードベンゾフェノンから、1) 菌頭カップリング、2) 脱保護反応、3) 菌頭カップリング、の3段階反応をワンポットで実施するために、溶媒としてイオン液体 [BMIM][Tf₂N] を用いた。これにより、菌頭反応で通常必要な銅塩が不要になるだけでなく、脱保護段階で加える水の影響を受けずに同一溶媒でカップリングが実施可能となった。また、Step 2 で生成するアセチレンが系中の Pd 触媒によりホモカップリングを受ける可能性があるが、トリヨードベンゼンを脱保護の時点で加えて Step 3 を優先的に進めることにより、この問題を解決した。これにより第1世代 dendritic-type を得たが、同様の手法で第2世代以上の大型 dendritic-type の合成を現在進めている。



以上のように、元来不安定な三重項カルベンを立体保護基の導入により高度に安定化するとともに、その前駆体であるジアゾメタンを反応集積化の手法により連結し、得られたポリジアゾ体から高スピンポリカルベンを発生させることが出来た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

Satoshi Katano, Yousoo Kim, Toshikazu Kitagawa, Maki Kawai, Single Molecule Study of the Electronic Structures of Molecular Tripods with Functional Units, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 査読有, **57**, 2014, 159-162.
<http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.57.159>

Satoshi Katano, Yousoo Kim, Toshikazu Kitagawa, Maki Kawai, Tailoring Electronic States of a Single Molecule

Using Adamantane-based Molecular Tripods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **15**, 2013, 14229-14233.
DOI: 10.1039/c3cp51612a

Takao Okazaki, Taisuke Adachi, Toshikazu Kitagawa, NMR and DFT Study on Onium Ions Derived from Substituted Fluoranthenes and Benzo[*k*]fluoranthenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **86**, 2013, 464-471.
DOI: 10.1021/la305092g

Toshikazu Kitagawa, Hiroaki Matsubara, Koichi Komatsu, Katsuyuki Hirai, Takao Okazaki, Takahiro Hase, Ideal Redox Behavior of the High-Density Self-Assembled Monolayer of a Molecular Tripod on a Au(111) Surface with a Terminal Ferrocene Group, *Langmuir*, 査読有, **29**, 2013, 4275-4282.
DOI: 10.1021/la305092g

Katsuyuki Hirai, Keiji Hatanaka, Tsuyoshi Yamaguchi, Akiko Miyajima, Toshikazu Kitagawa, and Hideo Tomioka, Generation and Reactivities of Triplet Diphenylcarbenes Protected by Bulky Groups as *para* Substituents, *J. Phys. Org. Chem.*, 査読有, **24**, 2011, 909-920.
DOI: 10.1002/poc.1898

Kohei Ogawa, Koichi Komatsu, and Toshikazu Kitagawa, Allyl Radical Nature of a Phenylcyclopentadienyl Radical Annelated with Two Homoadamantene Frameworks, *J. Org. Chem.*, 査読有, **76**, 2011, 6095-6100.
DOI: 10.1021/jo200748m

Shinya Minegishi, Koichi Komatsu, and Toshikazu Kitagawa, Cyclobutadieneiron Tricarbonyl Annelated with Homoadamantene Frameworks, *Organometallics*, 査読有, **30**, 2011, 1002-1007.
DOI: 10.1021/om101054d

Masaaki Hanamura, Jun Kamada, Akiyo Amano, Ken'ichi Takeuchi, Takao Okazaki, Katsuyuki Hirai, and Toshikazu Kitagawa, Self-Sensitized Photooxygenation of a C₆₀-Cycloheptatriene Dyad to Form Norcaradiene-Derived Endoperoxides, *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有, **2010**, 3257-3264.
DOI: 10.1002/ejoc.200901453

Katsuyuki Hirai, Kana Bessho, Toshikazu Kitagawa, and Hideo Tomioka, Triplet Diphenylcarbene Protected by

Iodine and Bromine Groups, *J. Phys. Org. Chem.*, 査読有, **23**, 2010, 347-356.
DOI: 10.1002/poc.1651

Kenneth K. Laali, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa, and Teruo Shinmyozu, Stable-Ion NMR Spectroscopy and GIAO-DFT Study of Carbocations Derived from Multibridged [3_n]Cyclophanes, *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有, **2009**, 4451-4457.
DOI: 10.1002/ejoc.200900479

〔学会発表〕(計 101 件)

林賢之介、吉川世里奈、岡崎隆男、北川敏二、イオン液体を用いた菌頭カップリングの反応集積化による 1,3,5-トリス[(4-ベンゾイルフェニル)エチニル]ベンゼンとその誘導体の合成、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学東山キャンパス

橋本裕一、館 美里、平井克幸、北川敏二、巨大置換基によって保護された三重項(9-アントリル)(アリール)カルベンの特性化と反応性、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学東山キャンパス

Katsuyuki Hirai, Kosaku Tsujita, Kana Bessho, Toshikazu Kitagawa, Generation, Characterization and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Four Iodine Groups, The 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 2013 年 11 月 30 日、奈良市東大寺総合文化センター

田村まり、平井克幸、北川敏一、ヨード基とトリフルオロメチル基によって保護された三重項ジフェニルカルベンの発生と特性化、2013 年有機反応機構研究会、2013 年 9 月 26 日、三重大学

Kennosuke Hayashi, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa, Reaction Integration of Sonogashira Couplings for Synthesis of Substituted 1,3,5-Tris[(4-benzoylphenyl)ethynyl]benzenes in Ionic Liquid, The 3rd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, 2013 年 9 月 17 日、三重大学

Toshikazu Kitagawa, Takahiro Hase, Toshiki Tanaka, Hisashi Umemura, Self-assembled Monolayers of Ferrocene Bound to Au(111) Surface through Tripod-shaped Trithiol and Oligo(*p*-phenylene-ethynylene) Bridge, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), 2012 年 11 月 14 日、リーガロイヤルホテル京都 (京都

市)

沖殿航紀、栗田 翔、平井克幸、北川敏二、フローマイクロリアクター中での長寿命三重項ジフェニルカルベンの発生と反応制御、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 20 日、京都テルサ (京都市)

平井克幸、辻田耕作、別所香菜、山口正雄、北川敏二、立体保護基によって長寿命化した三重項ジアリールカルベンの発生、特性化と反応性、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 日、京都テルサ (京都市)

Kosaku Tsujita, Kana Bessho, Katsuyuki Hirai, Toshikazu Kitagawa, Hideo Tomioka, Generation and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Four Iodine Groups International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, 2011 年 12 月 2 日、三重大学

岡崎隆男、伊藤弘二、山本祐之、北川敏二、イミダゾリウム系イオン液体中でのソルポリシス、脱ジアゾ環化反応、および連続した菌頭カップリング反応、第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 23 日、つくば国際会議場

平井克幸、山口正雄、北川敏二、富岡秀雄、三重項(アリール)(1,4-ジフェニル-1*H*-1,2,3-トリアゾール-5-イル)カルベンの発生と反応性、2011 年光化学討論会、2011 年 9 月 6 日、宮崎市河畔コンベンションエリア

Toshikazu Kitagawa, Self-assembled Monolayers of Dyads Consisting of Tripod-shaped Trithiol and Ferrocene on Au(111), 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 19 日、Honolulu, U.S.A.

Katsuyuki Hirai, Toshikazu Kitagawa, Hideo Tomioka, Persistent triplet diphenylcarbenes: Steric protection by *ortho*- or *para*-substituents, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 18 日、Honolulu, U.S.A.

新宅雅哉、平井克幸、北川敏一、富岡秀雄、立体的に混雑したジフェニルジアゾメタンの菌頭カップリング反応によるポリ(ジアゾ)化合物の合成とその光分解によって発生するポリカルベンの特性化、第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 10 日、名古屋大学東山キャンパス

北川敏一、平井克幸、長谷隆啓、田中敬規、早川幾麻、オリゴ(*p*-フェニレンエチレン)をリンカーとする三脚形トリチオールフェロセン連結体の Au 基板上における単分子膜の電気化学特性、第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 11 日、名古屋大学東山キャンパス

平井克幸、別所香菜、北川敏一、富岡秀雄、4 つのヨード基によって保護された三重項ジフェニルカルベンの発生と反応性、2010 年光化学討論会、2010 年 9 月 8 日、千葉大学西千葉キャンパス

畑中啓司、平井克幸、北川敏一、富岡秀雄、パラ位巨大置換基に保護された三重項ジフェニルカルベンの反応制御 トリプチシル基の効果、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学本部キャンパス

Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa, Teruo Shinmyozu, Kenneth K. Laali, Stable-Ion and GIAO-DFT Study of Carbocations Derived From Multi-bridged [3_n] (n = 3, 4, and 5) Cyclophanes, 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC-12), 2009 年 12 月 16 日、九州大学

Toshikazu Kitagawa, A Dyad Consisting of Tripod-shaped Trithiol and Ferrocene: Preparation and Electrochemical Property of Self-assembled Monolayer on Au(111), 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC-12), 2009 年 12 月 16 日、九州大学

岡崎隆男、北川敏一、新名主輝男、Laali Kenneth K.、多架橋[3_n]シクロファンのプロトン化によって生じたカルボカチオンの NMR 観測と DFT 計算、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 30 日、群馬大学工学部桐生キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ocm.chem.mie-u.ac.jp/web/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 敏一 (KITAGAWA, Toshikazu)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20183791

(2) 研究分担者

平井 克幸 (HIRAI, Katsuyuki)
三重大学・社会連携研究センター・准教授

研究者番号：80208793

(3) 連携研究者

岡崎 隆男 (OKAZAKI, Takao)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90301241