

科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年 4月 27日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550036
 研究課題名（和文）ハイブリッド型磁性材料をめざした新規有機スピン源の開発
 研究課題名（英文） Development of New Organic Spin Source
 for Hybrid-type Magnetic Materials
 研究代表者 平井 克幸 (HIRAI KATSUYUKI)
 三重大学・生命科学研究支援センター・准教授
 研究者番号：80208793

研究成果の概要：

ハイブリッド磁性材料の新規有機スピン源の開発を目的として、三重項カルベンの動力学安定化用の立体保護基を備え、金属と強い磁氣的相互作用が可能な配位子を有するジアゾ化合物を合成し、その光分解によって発生する三重項カルベンの特性化を行い、更にカルベン-金属錯体の磁気特性を評価した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：三重項カルベン・ジアゾ化合物・アクリジニル基・磁性・高スピン

1. 研究開始当初の背景

磁性は有機材料では唯一実現されていない物性であり、学術と応用の両面から活発な研究が展開されている。磁性の根源は自由電子であり、無機磁石では遷移金属等の3d電子軌道に存在する不対電子が磁性を担っている。従って、有機磁性を実現するための第一歩は、不対電子を持つ安定な有機分子を捜すことである。これに関しては、トリフェニルメチルラジカルをはじめ、古くから知られている安定ラジカルが幾つか存在する。しかし、不対電子が存在するだけでは磁石にはならない。鉄などの磁性

を示す金属は、不対電子をそのスピンの向きが同じ方向に配列している。従って、有機物を使って磁性を実現する次のステップは、安定ラジカルが有する不対電子を、スピンの向きが同じ方向になるように（強磁性相互作用し、高いスピン状態となるように）、出来る限り多く連結することが必要である。このような有機磁性材料実現の基本戦略に添って、Rajcaらはトリフェニルメチルラジカルを共有結合で多数連結したポリラジカルを合成し、これがスピン量子数 $S=3000 \sim 7000$ の高スピンポリマーであることを報告している。しかし、スピンの向きが同じ方向

になるように分子設計した高分子を共有結合のみで合成することは非常に困難であり、この報告以外にはそれ程大きなスピン量子数は得られていない。

一方、有機スピンと金属スピンを利用するハイブリッド型強磁性体は錯化によって連結されるため、スピンの同じ方向になるように分子設計した高分子化合物を合成しなくても大きなスピン量子数が得られ、磁性体合成の有効な手段として利用されている。例えば、ニトロニルニトロキシドとMnイオンから成る錯体はフェリ磁性体となることが報告されている。しかし、ラジカルスピン源は不対電子を一個しか持たないので、磁気モーメントが小さくなるという致命的な欠陥がある。一方、三重項カルベンラジカルはラジカルの2倍のスピンを有しているため、類似の分子構造を有している場合、ラジカルよりもカルベンを用いる方が高スピンになり、磁気モーメントも大きいことから、スピン源としては有利である。例えば、古賀らはジ(4-ピリジル)カルベンとCuイオンとの一次元錯体が $S=33.6$ と高スピン種となることを報告している。更に、この手法を多次元構造に展開したものでは $S>1000$ という高いスピン量子数が得られている。しかし、これら錯体は極低温でしかそのスピン状態を維持できないという欠点がある。これはスピン源として用いたカルベン自体が非常に不安定であるため、これを構成単位とする錯体も不安定となるためである。更に、ラジカルがそのスピン中心で金属イオンと配位可能であるのに対して、カルベンは金属と錯形成する配位子を介する必要があるため、カルベンと金属の磁氣的相互作用が弱くなるという問題もある。これらの結果から、有機スピン源を利用した実用的な強磁性材料をつくるには、金属との磁氣的相互作用が強い配位子をもつ安定な三重項カルベンを開発することが必要であると考えられる。

我々はこれまで有機磁性を実現するために、三重項カルベンの安定化に取り組んできた。例えば、ジ(9-アントリル)カルベンは、そのカルベン中心がアントラセン間によって立体的に保護されているにも関わらず、その10,10'位から反応するため非常に短寿命であるが、10,10'位にアリアル基を導入することによって、カルベンの安定性が劇的に向上することを明らかにした。この結果はアントリル基の10,10'位に大きなスピンが存在していることを示している。金属との磁氣的相互作用は配位する原子上のスピン密度が大きいほど強いことから、この位置に金属と錯形成可能な原子を導入すれば、磁氣的相互作用の強いカルベン-金属錯体の構築が可能であると思われる。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに我々が開発した立体的保護基を有するジアゾ化合物の合成のノウハウを利用し、カルベンの動力学的安定化用の立体的保護基を備え、金属と強く磁氣的相互作用できる配位子を有するジアゾ化合物を合成し、その光分解によって発生する三重項カルベンの特性化と安定性の評価を行うこと、更に、その金属錯体の磁氣的特性化を行うことを目的とした。具体的なカルベンとして、(1) 金属と錯形成できる部位を有する9-アクリジニル(フェニル)カルベン、(2) そのN-オキシド体、(3) 9-アクリジニル基を2つまたは、3つ有するオリゴカルベン、(4) そのN-オキシド体の4種に的を絞り検討した。

3. 研究の方法

本研究は、(1)-(4)の4つの作業で実施した。

(1) 前駆体ジアゾ化合物の合成と精製

これまでに様々な保護基を有する安定な三重項ジアリアルカルベン前駆体ジアゾ化合物の合成を行っているため、これら合成手法を利用して、9-アクリジニル基を有するジアゾ化合物を合成する。また、合成したジアゾ化合物を温和な塩基性条件下酸化してN-オキシド体を合成する。

(2) ジアゾ化合物の光分解による三重項カルベンの発生、特性化およびその安定性の評価

① ESR スペクトルによる観測：低温有機ガラス中ジアゾ化合物**1**の光分解によって、カルベン**2**を発生させ、そのESRスペクトルからカルベンのスピン多重度を調べる。また、低温有機ガラス中に単離したカルベンをESRで観測しながら徐々に熱を加え、カルベンの熱安定性を調べる。

② 低温マトリックス中紫外可視吸収スペクトルによる観測：低温有機ガラス中ジアゾ化合物**1**の光分解により発生させたカルベン**2**を紫外可視分光光度計によって検出する。また、昇温実験によりカルベンの熱安定性を調べる。

③ 室温溶液中での安定性の評価：室温脱気ベンゼン中でジアゾ化合物**1**のレーザー閃光光分解により発生したカルベン**2**を直接観測し、カルベンの寿命を測定する。

④ 生成物分析：種々の反応基質中でジアゾ化合物**1**を光分解し、生成物をNMR, MS, IR等で帰属し、反応のモードを調べる。

(3) ジアゾ化合物と金属イオンからなる錯体の合成

ジアゾ化合物溶液とCu(hfac)₂溶液を混合することによってジアゾ-金属錯体を合成する。合成した錯体はX線結晶構造解析によって構造を調べる。

(4) ジアゾ-金属錯体の光分解により発生させたカルベン-金属錯体の磁気的特性解析

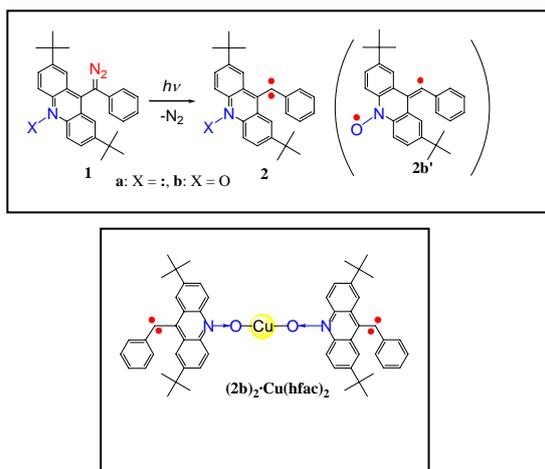
ジアゾ-金属錯体を極低温下、レーザー光分解して発生するカルベン-金属錯体の磁気的特性解析をSQUIDを用いて行う。

4. 研究成果

(1) 9-アクリジニル (フェニル) カルベンとそのN-オキシド体

①三重項カルベンの特性化と安定性の評価

77 K、2-MTHF中ジアゾ化合物**1a**の光分解によって発生させたカルベン**2a**は典型的な三重項カルベンに由来するESRシグナルを示し、そのZFSパラメータ ($|D| = 0.271 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.00888 \text{ cm}^{-1}$) からカルベンの不對電子の一方はフェニル環上に、もう一方はアクリジニル環上に非局在化していることが示された(Fig. 1)。このESRシグナルは110 Kまで観測され、ジフェニルカルベンやジ(4-ピリジル)カルベンに比べて30 K程度熱安定性が高かった。一方、**1b**の光分解によって発生させたN-オキシド体カルベン**2b**も三重項カルベンに由来するESRシグナル ($|D| = 0.126 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.00397 \text{ cm}^{-1}$) を示した(Fig. 2)。このシグナルは110 Kまで観測でき、**2a**と同程度の熱安定性を持つことが示された。ZFSパラメータのD値は**2b**のほうが**2a**よりかなり小さく、**2b**ではカルベンの不對電子は末端のNO基に多く分布していることが示された。これは**2b**には安定ラジカルとして知られるジフェニルニトロキシド構造(**2b'**)の寄与があるためである。このことはモデル化合物のDFT計算の結果からも支持された。



77 K、2-MTHF中三重項カルベン**2**のUV/visスペクトルは、**2a**では361, 426, 536 nm、**2b**では357, 439 nmにそれぞれ観測された。昇温によるこれら吸収の消失は**2a**で100 K、**2b**で110 Kであり、ESRシグナルの消失温度とほぼ同じであった。

室温脱気ベンゼン中**2a**は二次減衰を示し、半減期が65 μs とジフェニルカルベンやジピリジルカルベンよりも30-100倍長寿命であった。これはアクリジニル基の2,7位のtert-ブチル基の立体障害による速度論的安定化とアクリジニル基の共役による熱力学的安定化によるものと考えられる。一方、**2b**も二次減衰を示したが、半減期が190 μs であり**2a**よりも3倍長寿命であった。**2b**では**2b'**の寄与によりさらに安定化したと考えられる。ベンゼン中での生成物分析ではNMRによって観測できる生成物は得られず、どちらも

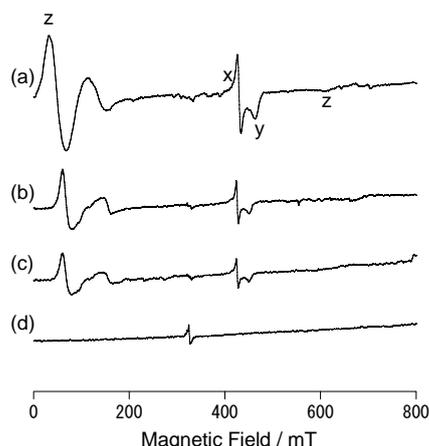


Figure 1. (a) **1a** の光分解によって得られた ESRスペクトル. (b-d) 昇温後77 Kで測定した ESRスペクトル (b) 95, (c) 100, (d) 110 K.

オリゴマー化しているものと思われる。

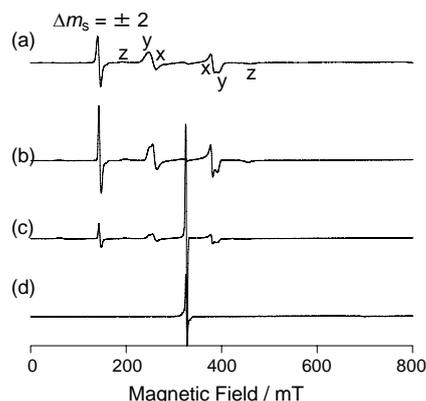


Figure 2. (a) **1b** の光分解によって得られた ESRスペクトル. (b-d) 昇温後77 Kで測定した ESRスペクトル (b) 95, (c) 100, (d) 110 K.

②カルベン-銅錯体の磁気特性

1aとCu(hfac)₂の錯体形成を試みたが、錯化は起こらなかった。これはアクリジニル基の4,5-位の水素原子が立体障害となり、アクリジニル窒素と銅原子は錯化できる距離まで近づけないものと考えられる。一方、

1bでは4,5-位の水素原子が立体障害とならないので、錯体が形成され、X線結晶構造解析の結果から**1b**とCu(hfac)₂は2:1の割合で錯体を形成し、**1b**のアクリジニル-N-オキシド基はtrans配座であることが示された(Fig. 3)。この錯体の結晶を極低温下レーザー光分解によってカルベンを発生させ、SQUID測定したところ、カルベンのスピンの銅イオンのスピンの強磁性的に相互作用したS = 5/2の高スピンカルベン錯体(**2b**)₂・Cu(hfac)₂が発生していることが示された。このスピン間相互作用はJ > +150 Kであり、ピリジル基を介した三重項カルベンと銅イオン間の相互作用(J = +67 K)よりも2倍以上大きく、アクリジニル-N-オキシド基がカルベンの配位子として有効であることを明らかにした。

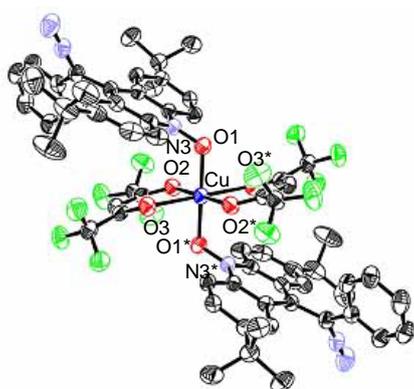
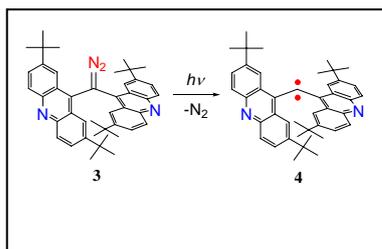


Figure 3. (**1b**)₂·Cu(hfac)₂のORTEP図。

より大きいスピン密度をもつ錯体を合成するには複数の配位子を有するカルベンが必要である。そこで次の段階としてアクリジニル基を複数個有するカルベンについて検討を行った。

(2) ビス(9-アクリジニル)カルベン

77 K、2-MTHF中ジアゾ化合物**3**の光分解によって発生させた三重項カルベン**4**のZFSパラメータ ($|D| = 0.147 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.0013 \text{ cm}^{-1}$) は**2a**のものよりも小さくジ(9-アントリル)カルベンのものに近かった(Fig. 4)。これは2つの不対電子がそれぞれアクリジニル環上に非局在化しているためである。**4**のESRシグナルは150 Kまで観測され、**2a**よりもさらに40 K程度熱安定性が高かった。



4のUV/visスペクトルは、361, 476, 549 nmに観測され、昇温により160 Kで消失した。

室温脱気ベンゼン中**4**は二次減衰を示し、半減期が75 msと**2a**よりも3桁長寿命であった。これはアクリジニル基の速度論的安定化と熱力学的安定化によるものと考えられる。ベンゼン中での生成物分析ではNMRによって観測できる生成物は得られず、質量分析の結果、**4**の場合もオリゴマー化しているものと思われる。ジ(9-アントリル)カルベンでは10,10'位から反応するので、アクリジニルカルベンも窒素原子で分子間反応が起こっているものと思われる。

ジアゾ化合物**3**のN-オキシド化を試みた

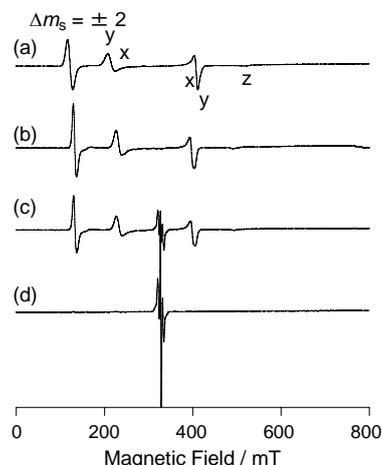
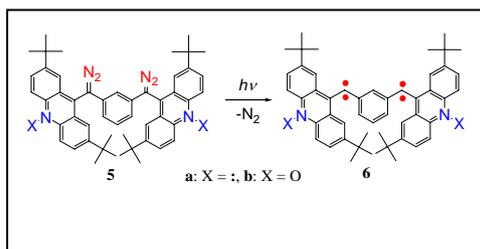


Figure 4. (a) **3**の光分解によって得られたESRスペクトル。(b-d) 昇温後77 Kで測定したESRスペクトル (b) 90, (c) 120, (d) 150 K。

が、**3**が分解し成功しなかった。今後、より温和な酸化条件を検討する必要がある。

(3) *m*-フェニレン ビス(9-アクリジニルカルベン)とそのN-オキシド体

77 K、2-MTHF中ビス(ジアゾ)化合物**5a**の光分解によって発生させたビスカルベン**6a**は250-400 mTに複雑なESRシグナルを示した(Fig. 5)。シミュレーション ($|D| = 0.053 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.0148 \text{ cm}^{-1}$)の結果、複雑なシグナルは五重項ビスカルベンに由来することが示された。ビスカルベンのESRシグナルは90 Kで消失し、**2a**よりも消失温度が20 K低かった。このことからビスカルベン**6a**はモノカルベン**2a**よりも不安定であることが示された。



一方、*N*-オキシド体**5b**の光分解において240-380 mTに複雑なシグナルが観測され、シミュレーション ($|D| = 0.020 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.004 \text{ cm}^{-1}$) の結果、五重項ビスカルベン**6b**のシグナルであることが示された(Fig. 6)。このシグナルは、110 Kまで観測でき、**2b**と同程度の熱安定性を持つことが示された。このことは**6b**はジフェニルニトロキシド構造の寄与のためピラジカル性が強く、**2a**と**6a**のようなカルベンとビスカルベンの比較ではなく、ピラジカルとビス(ピラジカル)の比較にちかいため、安定性が**2b**と変わらないという異なった結果になったものと考えられる。このニトロキシド構造の寄与はモデル化合物のDFT計算の結果からも支持

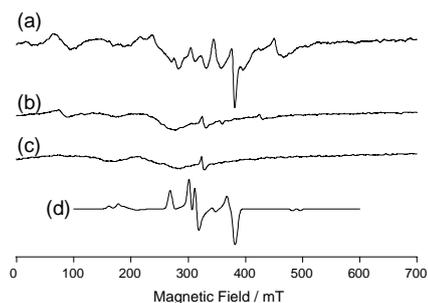


Figure 5. (a) **6a** の光分解によって得られた ESR スペクトル. (b-c) 昇温後 77 K で測定した ESR スペクトル (b) 90, (c) 100 K, (d) シミュレーションスペクトル.

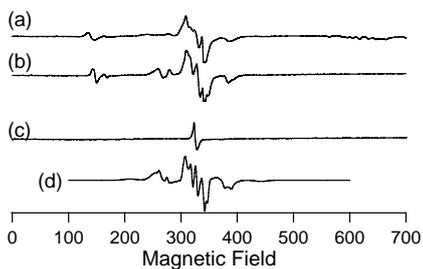


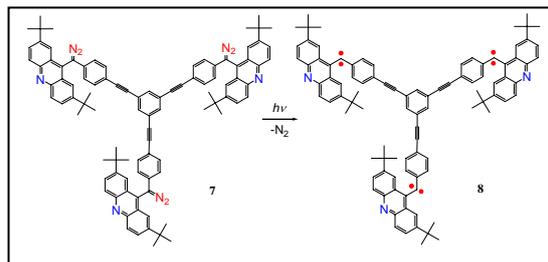
Figure 6. (a) **6b** の光分解によって得られた ESR スペクトル. (b-c) 昇温後 77 K で測定した ESR スペクトル (b) 90, (c) 110 K, (d) シミュレーションスペクトル.

された。このことから、*N*-オキシド化はアクリジニル基が磁性金属と配位しやすいだけでなく、熱安定性も向上することが示された。

77 K、2-MTHF中ビスカルベン**6**のUV/vis スペクトルは**6a**では368, 430, 538 nm、**6b**では356, 448 nmにそれぞれ観測された。昇温によるこれら吸収の消失は**6a**で100 K、**6b**で120 Kであり、ESRシグナルの消失温度とほぼ同じであった。吸収位置も若干の長波長シフトはあるものの、モノカルベン**2**のものとそれぞれ類似していた。このことはアクリジニルカルベン部が主な発色団であることを示している。

(4) 9-アクリジニル(フェニル)カルベンを3個有する dendroliamer-type トリスカルベン

77 K、2-MTHF中トリス(ジアゾ)化合物**7**の光分解によってカルベンを発生させたところ、280-400 mTにブロードで複雑なESRシグナルを観測した(Fig. 7)。この複雑なシグナルは三重項カルベンや五重項ビスカルベンのシグナルとは異なることから、七重項トリスカルベン**8**のものと考えられる。この試料を昇温すると三重項カルベンと考えられるシグナルの出現とともに、ESRシグナ



ルが鋭くなり、100 Kで消失した。これは昇温により、カルベン部が部分的に分解したモノカルベンやビスカルベンが観測されたものと考えられる。このことから**8**の熱安定性は**2a**よりも若干低いと考えられる。

77 K、2-MTHF中三重項カルベン**8**のUV/visスペクトルは368, 430, 541 nmに観測され、モノカルベン**2a**と殆ど変らなかった。また、昇温によるこれら吸収の消失は100 Kであり、ESRシグナルの消失温度とほぼ同じであった。

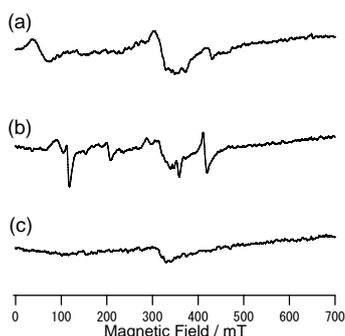


Figure 7. (a) 7の光分解によって得られた ESRスペクトル, (b-c) 昇温後77 Kで測定した ESRスペクトル (b) 90, (c) 100 K.

以上の結果から、2,7-ジ *tert*-ブチルアクリジニル基は三重項カルベンを速度論的および熱力学的に安定化するが、銅イオンとの錯体は形成できなかった。しかし、*N*-オキシド体モノカルベン **2b** は **2a** と同程度の安定性を有し、銅イオンとは 2:1 錯体を形成し、カルベンと銅イオン間のスピン間相互作用はピリジル基を配位子として用いた場合よりも大きな *J* 値を示し、*N*-オキシドアクリジニル基が有効な保護基兼配位子であることを明らかにした。

ジ(アクリジニル)カルベン **4** は **2a** に比べて3桁長寿命であり、アクリジニル基が三重項カルベンの安定化に非常に有効な保護基であることが示された。

ビスカルベン **6** は五重項基底状態であり、*N*-オキシド体 **6b** は **6a** よりも熱安定性が高かった。即ち、*N*-オキシド化は錯体形成を容易にするとともに、複数のアクリジニルカルベン基を有する分子の熱安定性をも向上することが示された。

トリスカルベン **8** は分子内で七重項種であり、モノカルベン **2a** に近い熱安定性を示しており、さらに多くの **2a** を導入したオリゴカルベンも有用であると考えられる。

今後、**6b**、**4** および **8** の *N*-オキシド体と金属イオンの錯体の形成ができれば、高スピンハイブリッド錯体となるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, and M. Kira, "Formation of a stannylstannylene via intramolecular carbene addition

of a transient stannaacetylene (RSnRCR')", *Chem. Commun.* 6558 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 7 件)

① 平井克幸、"9-アクリジニル基を有する dendritic 型高スピントリスカルベンの発生と特性化"、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

② 平井克幸、"2 つの 9-アクリジニル基を有する 1,3-フェニレンビスカルベンの発生と特性化"、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

③ 平井克幸、"9-アクリジニル基を有する dendritic 型高スピントリスカルベンの発生と特性化" 第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008 年 11 月 8 日、名古屋大学

④ 平井克幸、"9-アクリジニル基を有する 1,3-フェニレンビスカルベンの発生と特性化" 第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008 年 11 月 8 日、名古屋大学

⑤ 平井克幸、"アクリジニル基を有する dendritic 型高スピントリスカルベンの発生と特性化" 第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 4 日、大阪大学コンベンションセンター

⑥ 平井克幸、"アクリジニル基を有する 1,3-フェニレンビスカルベンの発生と特性化" 第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 4 日、大阪大学コンベンションセンター

⑦ 平井克幸、"ジ(9-アクリジニル)カルベンの発生と特性化"、光化学討論会、2007 年 9 月 26 日、信州大学松本キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://photon2.chem.mie-u.ac.jp/web/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 克幸 (HIRAI KATSUYUKI)

三重大学・生命科学研究支援センター・

准教授

研究者番号：80208793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし