

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 18 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550044

研究課題名（和文）安定三重項カルベンを磁性源とする有機磁性材料の合成と磁気的特性解析

研究課題名（英文）Synthesis and Magnetic Characterization of Organic Magnetic Materials with a Persistent Triplet Carbene as a Spin Source

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：長寿命三重項ジフェニルカルベンを磁性源とする有機磁性材料の開発を目的として、立体保護基と連結用置換基を併せ持つ3つのジフェニルジアゾメタンを合成し、その光分解により発生した三重項ジフェニルカルベンを特性化した。さらに、温和な菌頭反応条件下、これらジアゾ化合物のセルフカップリングによりポリ（ジアゾ）化合物を合成し、対応するポリカルベンの磁気特性を評価した。

研究成果の概要（英文）：In order to synthesize organic magnetic materials with a persistent triplet carbene as a spin source, three diphenyldiazomethanes having steric protectors and coupling linkers were synthesized, and the corresponding triplet diphenylcarbenes were generated by photolysis of them and characterized. Furthermore, poly(diazo) compounds were synthesized by self-coupling reaction of the diazo compound under mild Sonogashira reaction conditions, and the corresponding polycarbenes were characterized magnetically.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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・菌頭カップリング・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では、不対電子はそのスピンの向きを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

基本戦略に添って様々な研究が展開されているが、その多くは安定なラジカルを連結するという手法である。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。彼らの研究は数千個以上の有機スピン源のスピンの向きを同じ方向に配列させることが可能であることを示した。しかし、この報告以外にはそれ程大きなスピン量子数が得られていない。これはスピン源として用いた化学種がラジカルであることが原因のひとつと考えられる。スピン源であるラジカルは不対電子を 1 個しか持たない化学種であるので、ラジカルスピンの間の磁氣的相互作用が弱く、磁気モーメントが小さくなるという欠陥がある。

一方、三重項カルベンはラジカルの 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。しかし、二配位のカルベンは三配位のラジカルに比べて非常に不安定であり、いかに磁性素材として魅力的でもそのままでは利用できない。我々はこの問題を解決するために、三重項カルベンの安定化に取り組んできた。そして、結晶中では室温でも数ヶ月、溶液中でも 2 週間も存在しうる三重項カルベンの合成に成功した。

幸運にも我々は安定な三重項カルベンの発生源であるジアゾ化合物もまた安定であり、これをビルディングブロックとして用いてジアゾ化合物の連結ができることを発見した。すなわち、菌頭や鈴木といった金属触媒を用いたクロスカップリング反応を用いてジアゾ基の分解無しにトリス(ジアゾ)やペンタキス(ジアゾ)化合物の合成に成功し、それぞれの光分解によって対応する高スピンオリゴカルベンが発生することを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに我々が開発したジアゾ化合物の合成法とその連結方法を利用して、立体保護基を有する多数のジアゾユニットを持つポリ(ジアゾ)化合物を合成し、その光分解によって発生するポリカルベンの安定性の評価と磁氣的特性化を行うことを目的とした。具体的には、ジアゾ化合物に連結手を複数個取り付け、これを重合したジアゾ化合物重合体から発生するポリマー型ポリカルベンに関して検討した。

3. 研究の方法

本研究は、(1)-(4)の4つの作業で実施した。

(1) 前駆体モノ(ジアゾ)化合物の合成と精製

スピン源となる三重項カルベンの前駆体として立体保護基と連結用置換基を併せ持つジアゾ化合物を合成する。

(2) モノ(ジアゾ)化合物の光分解による三重項カルベンの発生、特性化と安定性の評価

① ESR スペクトルによる観測: 低温有機ガラス中、ジアゾ化合物の光分解によってカルベンを発生させ、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、昇温実験によりカルベンの熱安定性も調べる。

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の光分解により発生させたカルベン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も調べる。

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のレーザー閃光光分解により発生したカルベンを直接観測し、カルベンの寿命を測定する。

④ 生成物分析: 室温溶液中でジアゾ化合物を光分解し、生成物を NMR、MS、IR 等で調べ、カルベンの反応性を検討する。

(3) モノ(ジアゾ)化合物を原料としたポリ(ジアゾ)化合物の合成と精製

モノ(ジアゾ)化合物を原料として菌頭カップリング反応を行い、ポリ(ジアゾ)化合物を合成する。

(4) ポリ(ジアゾ)化合物の光分解により発生させたポリカルベンのスペクトル解析、安定性の評価と磁氣的特性化

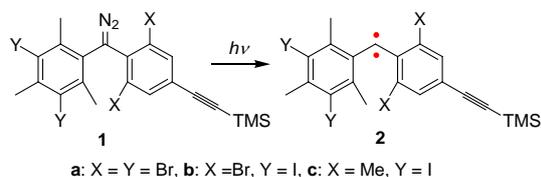
ジアゾ化合物の光分解によって発生するポリカルベンの各種スペクトル測定を行い、熱安定性を調べる。また、SQUID キャビティー中、ポリ(ジアゾ)化合物を 10-30 K で光分解することによって発生させたポリカルベンの磁化を測定し、そのスピン量子数を求める。

4. 研究成果

(1) 立体保護基と連結用置換基を併せ持つジフェニルカルベン

①カルベン前駆体ジアゾ化合物の合成

菌頭カップリング反応により高分子化が可能になるカルベン前駆体ジフェニルジアゾメタンとして、立体保護基として 2,6 位に 2 個のメチル基、2',6'位に 2 個のプロモ基を、あるいは全てのオルト位にメチル基を持ち、更に、連結用置換基として 4 位にエチニル基、



3',5'位にブロモまたはヨード基を持つジフェニルジアゾメタン(**1a-c**)を合成した。

②三重項カルベンの発生、特性化と安定性の評価

77 K、2-MTHF中ジアゾ化合物**1a-c**の光分解(> 350 nm)によって発生させたカルベン**2a-c**はどれも典型的な三重項カルベンに由来するESRシグナルを示した(図1)。これらのESRシグナルはそれぞれ、110, 100, 100 Kまで観測され、母体ジフェニルカルベンに比べて30 K程度熱安定性が高かった。一方、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308, 332 nm、**2b**では308, 332 nm、**2c**では305, 330 nm(図2)にそれぞれ観測された。昇温によるこれら吸収の消失はそれぞれ110, 100, 100 Kであり、ESRシグナルの消失温度と同じであった。

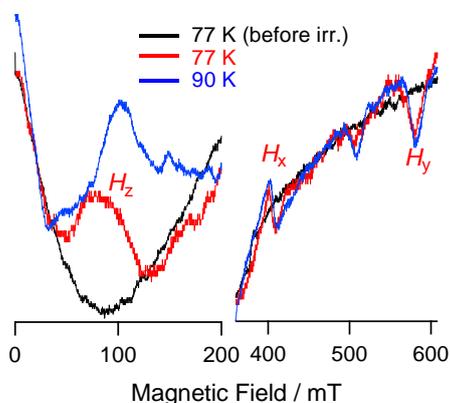


図1. **1c**の光分解によって得られたESRスペクトル。照射前(黒)、照射後(赤)、90 Kへ昇温後(青)。

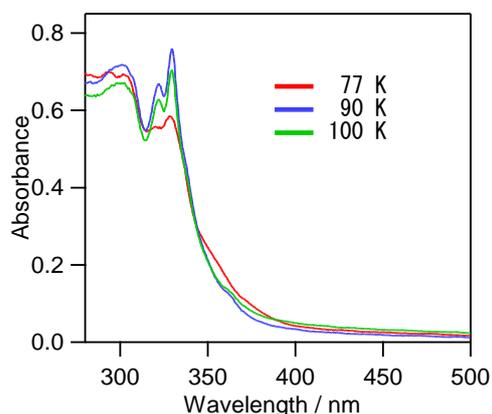


図2. **1c**の光分解によって得られたUV-visスペクトル。77 K(赤)、90 K(青)、100 K(緑)。

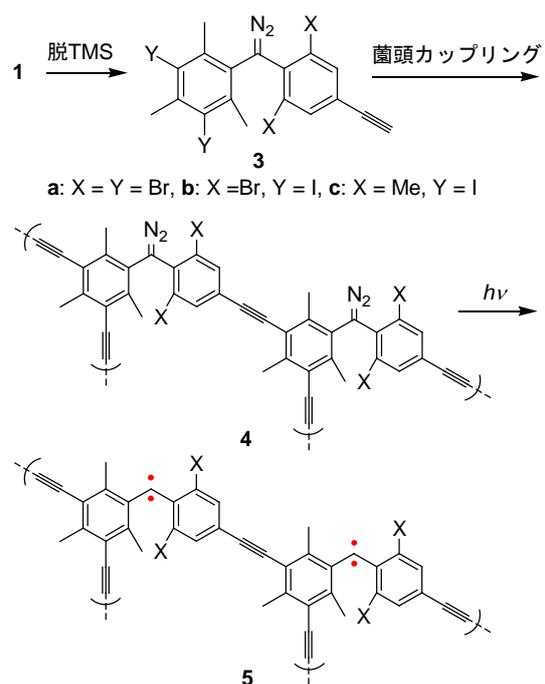
室温脱気ベンゼン中 **2a-c** は二次減衰を示し、半減期がそれぞれ0.49, 0.52, 1.0 sとジフェニルカルベン(寿命: 2 μs)よりも10万倍以上長寿命であった。これはオルト位の立体保護基による速度論的安定化によるものと考えられる。また、カルベン**2**と酸素と2分子速度定数は、**2b**が 8.3×10^6 、**2c**が 3.3×10^7

M^1s^{-1} とジフェニルカルベンよりも100倍以上反応性が低く、オルト位の立体保護基により酸素によるカルベンの捕捉反応も抑制されていることがわかった。

(2) 立体保護基をもつポリカルベンの発生と特性化

①菌頭カップリングによるジアゾ化合物**3**の高分子化

ジアゾ化合物**1**のTMS基を脱保護して*p*-エチルジフェニルジアゾメタン**3**を合成し、これらを温和な菌頭カップリング条件下でセルフカップリング反応させることで、**3a**、**3b**からは**4a**、**4b**(三量体)が、**3c**からは**4c**(三-八量体)が合成できた。



(3) ポリカルベン**5c**の発生と特性化

77 K、2-MTHF中、六量体**4c**の光分解では、**1**の光分解で観測された三重項カルベンに由来するESRシグナルは観測されず、320~330 mTにポリカルベン**5c**によるブロードなシグナルのみが観測された(図3)。このESRシグナルは90 Kまで観測されたが、100 Kでラジカル由来のシグナルに変化した。このスペクトル変化は、77 Kで発生した磁氣的相互作用したポリカルベン**5c**が100 Kで分解したことを示しており、ポリカルベン**4c**がモノカルベンと同程度の熱的安定性を有していることがわかった。

同条件の光分解のUV-visモニターでは570 nmに非常に強い吸収が観測され、90 Kへの昇温で更に大きくなったが、100 Kで大きく減少した(図4)。このスペクトル変化は昇温実験時のESRシグナルの変化とよく対応しており、570 nmの吸収をポリカルベン**5c**のものと帰属できた。

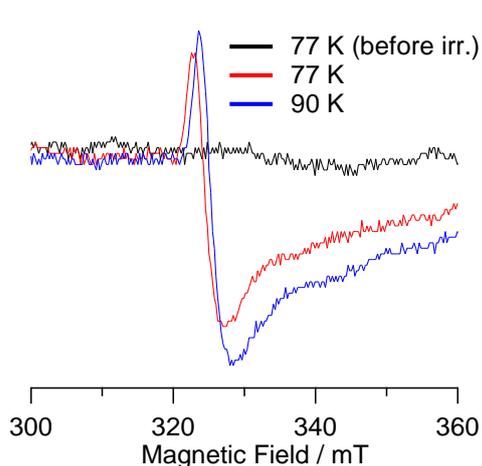


図3. 六量体4cの光分解によって得られたESRスペクトル。照射前(黒)、照射後(赤)、90 Kへ昇温後(青)。

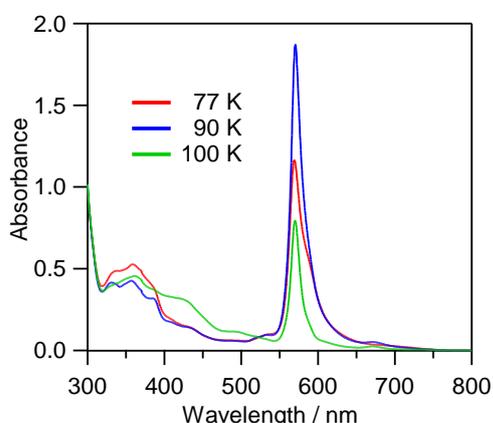


図4. 六量体4cの光分解によって得られたUV-visスペクトル。77 K(赤)、90 K(青)、100 K(緑)。

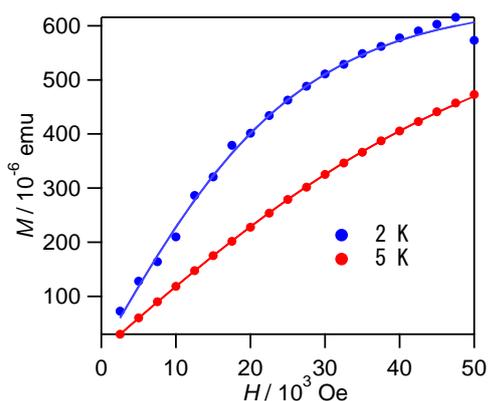


図5. 六量体4cの光分解によって発生した磁化の外部磁場依存性。2 K(青)、5 K(赤)。

六量体4cの2-MTHF溶液を10 Kで光分解(488 nm)し、発生した磁化の磁場依存性を調べたところ、5 Kでのスピン量子数は約1であったが2 Kでは1を大きく下回った(図5)。2 Kでの磁場依存の2成分解析では、スピン

量子数1の成分とスピン量子数1/2の成分が1:4の割合で含まれていることがわかった。我々は、2つのジフェニルカルベンをパラ位でブタジイン連結したビスカルベンがカルベン間で反強磁性を示す低スピン状態をとること、そしてこのビスカルベンが570 nm付近に強い吸収を持つことを既に報告している。今回の5cの吸収スペクトルと低いスピン量子数から、六量体ポリカルベン5cは菌頭カップリングのみで連結されておらず、酸化的カップリングによるブタジイン連結が分子中に1ヶ所存在しており、この反強磁性的連結のために低スピンになったと考えられる。この結果は、立体的な要因により菌頭カップリングの反応が進行しにくく、反応後に残ったエチニル基同士がカップリング反応したためと予想される。

以上、立体保護基と連結用置換基を併せ持つ、ジフェニルジアゾメタン誘導体を合成し、このセルフカップリング反応により、八量体までのポリ(ジアゾ)化合物の合成に成功した。これらの光分解によって発生したカルベンは長寿命種であったが、ポリカルベンのスピン量子数は1よりも低く、高スピン化はならなかった。今後、クロスカップリングの効率の向上および、酸化的カップリングを防ぐ反応停止剤の添加等によりカップリング反応を改良すれば、カルベンをスピン源とする高スピン有機磁性材料の合成が可能となるであろう。

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2件)

- ① K. Hirai, K. Hatanaka, T. Yamaguchi, A. Miyajima, T. Kitagawa, H. Tomioka “Generation and Reactivities of Triplet Diphenylcarbenes Protected by Bulky Groups as *para*-Substituents”, *J. Phys. Org. Chem.* **24**, 909-920 (2011), 査読有。
- ② K. Hirai, K. Bessho, T. Kitagawa, H. Tomioka “Triplet diphenylcarbene protected by iodine and bromine groups”, *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 347-356 (2010), 査読有。

[学会発表] (計8件)

- ① 平井克幸、“ジメシチルジアゾメタン誘導体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光分解”、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶應義塾大学
- ② 平井克幸、“単独重合可能なジフェニルジアゾメタンの合成とその光分解”、第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011年11月5日、信州大学
- ③ 平井克幸、“立体的に混雑したジフェニル

- ジアゾメタンのアセチレン重合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42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011年11月5日、信州大学
- ④ 平井克幸、“単独重合可能なジフェニルジアゾメタンの合成とその光分解”、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月21日、つくば国際会議場
- ⑤ 平井克幸、“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41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010年11月6日、豊橋技術科学大学
- ⑥ 平井克幸、“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
- ⑦ 平井克幸、“ヨード基とエチニル基をあわせ持つ立体的に混雑したジアリールジアゾメタンの合成と光分解”、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜大学
- ⑧ 平井克幸、“ハロゲン基とエチニル基をあわせ持つ立体的に混雑したジアリールジアゾメタンの合成と光分解”、光化学討論会、2009年9月18日、桐生市市民文化会館
- [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・社会連携研究センター・准教授
研究者番号：80208793
- (2) 研究分担者
なし

研究者番号：
- (3) 連携研究者
なし

研究者番号：