

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05462

研究課題名(和文) 分子三脚単分子膜上への拘束による三重項カルベンの完全安定化

研究課題名(英文) Complete stabilization of triplet carbenes by immobilization through self-assembled monolayer of tripod-shaped trithiol

研究代表者

北川 敏一 (Kitagawa, Toshikazu)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：20183791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：三重項カルベンは中性2配位の炭素原子に2個の対電子をもつ有機分子種であり、安定化が非常に困難な活性種である。従来我々は、これを共役と立体保護により安定化できることを示したが、主に二量化により減衰してしまうため、完全に安定な状態に保つには至っていない。本研究では、三重項カルベンの長寿命化の新たな方法を探索するため、これをAu基板表面の自己組織化単分子膜に固定した状態で発生させ、捕捉剤とカルベンの結合効率を調べることで、膜上で分子運動を束縛された状態では二量化を効果的に抑制できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三重項カルベンは有機磁性体の構成材料として興味もたれている。また最近では、量子コンピュータの量子メモリとしての密度がラジカルを凌ぐことが理論的に示されており、その完全安定化が望まれている。しかしながら、三重項カルベンは最も安定化が困難な有機活性種であり、他の代表的な有機活性種であるカルボカチオン、カルボアニオン、ラジカル、一重項カルベンの単離が達成されているのとは異なり、長期間安定な状態での発生が現在でも達成されておらず、学術的にこの分子に関する知見が不足している。本研究で三重項カルベンの安定化を進めたことにより、この分子の応用と基礎物性の解明に向けて貢献できたと言える。

研究成果の概要(英文)：Triplet carbenes are highly reactive organic species containing a divalent neutral carbon atom. Although we previously found that they can be stabilized by pi-conjugation and steric protection, it is still difficult to prepare them in a completely stable form because of rapid deterioration by dimerization. In the present study, further stabilization of triplet carbene was examined by generating it in a self-assembled monolayer, in which each carbene molecule was fixed on the solid surface. It was shown that carbenes under such conditions can be effectively prohibited from dimerization.

研究分野：物理有機化学、界面化学

キーワード：三重項カルベン ジアゾメタン 分子三脚 アダマンタン 自己組織化単分子膜 光化学反応 サイクリックボルタンメトリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

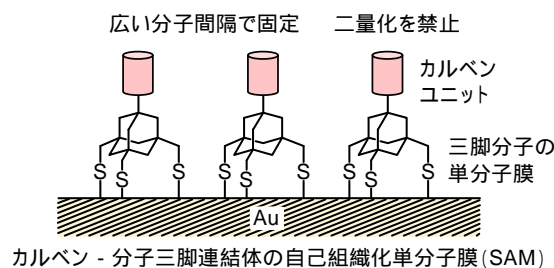
1. 研究開始当初の背景

(1) 三重項ジアリールカルベンの長寿命化

カルベン ($>C:$) は分子内に 2 個の炭素原子もつ不安定な有機活性種である。これまでに多数の一重項カルベンが安定単離されているのに対し、開殻のピラジカル構造をもつ三重項カルベンは安定化が困難である。三重項カルベンは 1 分子に 2 個のスピンをもつことから、有機磁性体を構築するためのスピン源として有望と考えられ、その長寿命化が重要な課題である。これを実現するための指針として、i) 大きな共役系による不対電子の非局在化、ii) かさ高い置換基によるカルベン中心炭素の立体保護、が考えられる。これらの手法により、先に研究分担者の平井は i)、ii) の方法を併用することによって半減期が最長で 50 h (室温) の三重項カルベンを合成することに成功した。しかし、その場合でもカルベン分子の二量化 ($>C: + :C < \rightarrow C=C <$) などの分子間反応による減衰が起こるため、完全な安定化は達成されていなかった。

(2) 分子三脚の秩序配列単分子膜

三重項カルベンを安定化するためのもう一つの方法として、カルベン分子を固体表面に結合して二量化の原因となる隣接分子の接近を禁止することが有効と考えられる。この考えに基づき、先に我々はアダマンタンに 3 個の CH_2SH 基を脚として結合した「分子三脚」を開発した。これにカルベンの前駆体であるジアゾメタンを結合したうえで Au 基板表面に Au-S 結合で固定し、その結果得られる自己組織化単分子膜に光照射を行ってカルベンを発生させれば二量化が大きく低減できると期待される。



2. 研究の目的

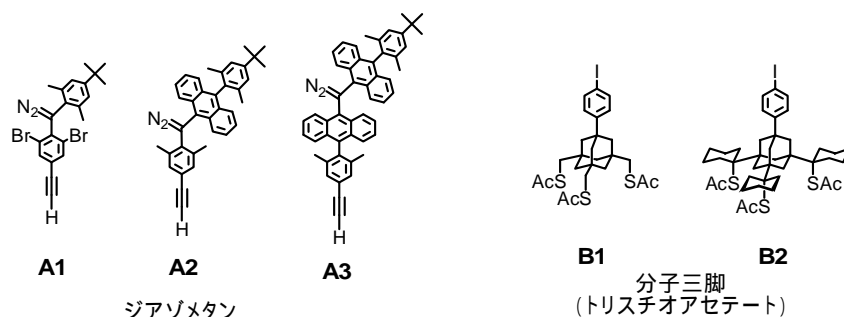
本研究は、上記の背景(1)、(2)をもとに、共役及び立体保護により安定化されたジアリールカルベンを分子三脚の単分子膜上に固定して二量化を禁止することにより、最も安定にカルベンが存在できる条件を探索することを目的とした。

これを実現するために、安定化された種々のジアリールカルベンの前駆体となるジアゾメタンを合成し、アダマンタン骨格をもつ分子三脚に連結した。その単分子膜を Au 基板表面に作製し、光照射してカルベンを発生させることにより、隣接分子間の衝突による二量化が避けられることを確認した。

3. 研究の方法

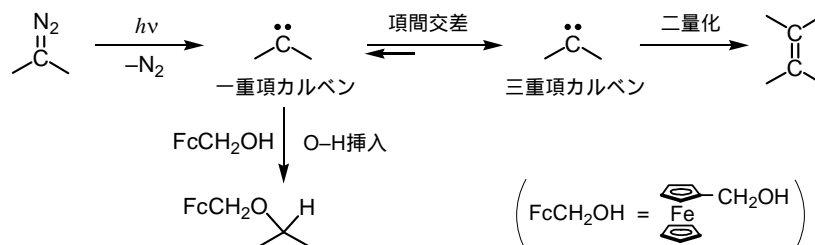
ジアリールアゾメタンと三脚分子のカップリング反応によりジアゾメタン-分子三脚連結体を合成し、Au 基板上にその単分子膜を作製した。膜への光照射による脱窒素化反応によりカルベンを発生させ、これを OH 基を持つ捕捉剤で捕捉し、捕捉率の大きさによりカルベンの安定性を評価した。具体的には、以下の順序で研究を進めた。

(1) ジアリールカルベンの前駆体として、適切な立体保護基を有するフェニル基あるいは 9-アントリル基をもつジアリールジアゾメタンにエチニル基を導入した分子 A1 ~ A3 を合成する。一方、アダマンタン骨格に三つの脚を持つ三脚形分子を合成する。基本的な三脚構造 B1 のほか、単分子膜上で分子当たりの専有面積を広げた分子三脚 B2 についても検討する。B2 では単分子膜上に配列した際の分子間隔が広がるため、隣接するカルベン中心の衝突をより有効に避けることができると期待される。



(2) 上記調製のジアゾメタンと分子三脚を連結し、続いて脚を SAc から SH に変換することにより、ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結体を合成する。得られた連結体の溶液に Au 基板を浸漬し、基板表面に自己組織化単分子膜 (SAM) を作製する。

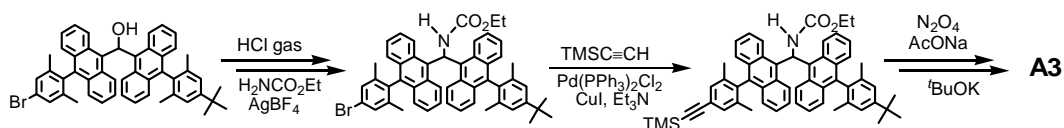
(3) 単分子膜上への光照射により脱窒素化反応を行い、カルベン炭素の化学的捕捉の効率を調べる。捕捉剤としては三重項と平衡状態にある一重項カルベンに対して O-H 挿入反応を起こすアルコールを用いる。フェロセニル基 (Fc) をもつアルコールを用いれば、捕捉によりカルベン炭素に結合した捕捉剤をボルタンメトリーにより定量することができる。カルベンの二量化が予想通り禁止されれば高い捕捉率が観測されるはずである。



4. 研究成果

(1) ジアリールジアゾメタンの合成

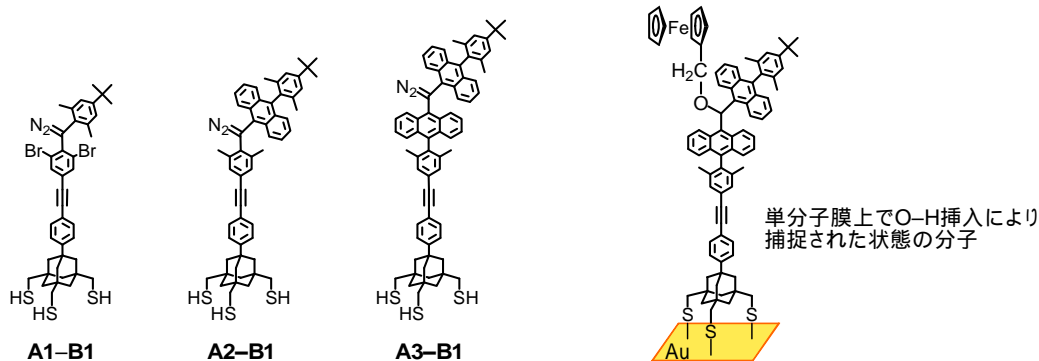
エチニル基を持つジアリールジアゾメタン **A1**, **A2** を従来開発した方法で合成するとともに、**A3** を新規に下式の経路で合成した。



分子三脚 **B1** は従来法で合成した。新規分子三脚 **B2** の合成では脚部の炭素に 6 個のアルキル基を導入する必要があり、完全なアルキル化を実用的な収率で行うことが困難であった。このため、単分子膜上でのカルベン発生は **B1** を用いて実施した。

(2) ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結体の合成

菌頭カップリングにより **A1**~**A3** と **B1** を結合し、さらに脚の SAc 基を加水分解して SH 基に変換することにより、連結体 **A1-B1**, **A2-B1**, **A3-B1** を得た。いずれのカップリング反応においても、Pd 触媒によるジアゾ基の顕著な分解は観測されず、実用的な収率 (30~65%) で連結体を得ることができた。



(3) 自己組織化単分子膜(SAM)上でのカルベンの発生と安定性の評価

合成した 3 種類の連結体の SAM を溶液浸漬法により Au(111)基板上に作製した。この SAM に対して、捕捉剤としてのフェロセニルメタノール(FcCH₂OH, 250 mM)を含むベンゼン中、脱気条件下で、キセノン水銀ランプで 30 分間光照射を行い、脱窒素によりカルベンを発生させた。OH 挿入反応により結合したフェロセニル基をサイクリックボルタンメトリーで定量することにより、捕捉率を求めた (表 1、No. 1~3)。カルベン中心に対する立体保護効果が大いアントリル基を備えたカルベンの方が捕捉率が高くなると期待していたが、実際にはこの逆順 (**A1-B1** > **A2-B1** > **A3-B1**) となった。この結果は、分子が密集している単分子膜上でカルベン中心と FcCH₂OH が反応する際に、かさ高いアントリル基とフェロセニル基 Fc の間の立体反発により OH 挿入が効率よく進行しなかったためと考えられた。

そこで、メチレン基を炭素数 6 及び 10 に伸長したアルコール [Fc(CH₂)₆OH 及び Fc(CH₂)₁₀OH] を用いた捕捉を検討した (No. 4~7)。その結果、鎖の炭素数が 1, 6, 10 と大きくなるに従い、**A1-B1** では 70, 81, 90% (No. 1, 4, 6)、**A2-B1** では 21, 48, 69% (No. 2, 5, 7) と大きく増加することが確認された。特に連結体 **A1-B1** に Fc(CH₂)₁₀OH を用いた場合には、極めて高効率の捕捉 (90%) が達成できた。この結果は、三重項カルベンの長寿命化に適切なアントリル基を用い

るよりもフェニル基の方が立体障害が小さいため有利であること、また、長い炭素鎖の捕捉剤で立体障害を避けたことが有効であることが分かった。

表 1 . 捕捉剤 (250 mM) 存在下、連結体 **A1-B1**, **A2-B1**, **A3-B1** の単分子膜に対する光照射によるカルベンの捕捉率 (真空脱気条件、溶媒: ベンゼン、Fc: フェロセニル基)

| No. | 捕捉剤 | SAM | 捕捉率(%) |
|-----|---------------------------------------|--------------|--------|
| 1 | FcCH ₂ OH | A1-B1 | 70 |
| 2 | FcCH ₂ OH | A2-B1 | 21 |
| 3 | FcCH ₂ OH | A3-B1 | 12 |
| 4 | Fc(CH ₂) ₆ OH | A1-B1 | 81 |
| 5 | Fc(CH ₂) ₆ OH | A2-B1 | 48 |
| 6 | Fc(CH ₂) ₁₀ OH | A1-B1 | 90 |
| 7 | Fc(CH ₂) ₁₀ OH | A2-B1 | 69 |

以上、適切なカルベン分子と捕捉剤を用いることにより、単分子膜上でカルベンの二量化を効率よく抑制できることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Katsuyuki Hirai, Ryutaro Yamaguchi, Daisuke Gunshi, Takashi Jinpo, Toshikazu Kitagawa, Hideo Tomioka | 4. 巻 36 |
| 2. 論文標題 Triplet Carbene That is Isolated as a Solid and Bottled for Months | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 e4481/1-7 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/poc.4481 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名 Katsuyuki Hirai, Masao Yamaguchi, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa, Hideo Tomioka | 4. 巻 34 |
| 2. 論文標題 Phenyl(triazolyl)carbene Revisited. Unique Role of Triazolyl Group on Carbene Chemistry | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 e4187/1-15 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/poc.4187 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 北川敏一、平井克幸、西脇慶太、高田航希 |
| 2. 発表標題 Suppression of Bimolecular Decay of Reactive Triplet Carbene by Immobilization through Self-Assembled Monolayer of Tripod-Shaped Trithiol on Gold |
| 3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高田航希、巽慶太、上田和典、平井克幸、北川敏一 |
| 2. 発表標題 分子伸長したフェロセニルアルコールを用いた自己組織化単分子膜上でのカルベンの捕捉 |
| 3. 学会等名 2022年有機反応機構研究会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高田航希、巽慶太、上田和典、平井克幸、北川敏一 |
| 2. 発表標題 Trapping of Carbene on Self-assembled Monolayer Using Ferrocenyl Alcohols with a Long Alkyl Chain |
| 3. 学会等名 The 12th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤野 建、平井克幸、岡崎隆男、北川敏一 |
| 2. 発表標題 2つのヨード基と2つのトリフルオロメチル基で保護されたジフェニルカルベンの反応の生成物分析 |
| 3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| 三重大学大学院工学研究科有機機能化学研究室ホームページ https://www.ocm.chem.mie-u.ac.jp/ |
|--|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 平井 克幸 (HIRAI Katsuyuki) (80208793) | 三重大学・地域イノベーション推進機構・准教授 (14101) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|--|--|----|
| 研究 分 担 者 | 岡崎 隆男 (OKAZAKI Takao) (90301241) | 三重大学・地域イノベーション学研究科・教授 (14101) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |