

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：21550132

研究課題名（和文）分子三脚の秩序配列に基づく長寿命三重項カルベン単分子膜の開発

研究課題名（英文）DEVELOPMENT OF MONOLAYERS OF PERSISTENT TRIPLET CARBENES BASED ON THE ORDERED ARRANGEMENT OF MOLECULAR TRIPODS

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

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、安定化が困難な活性種の一つである。本研究では、三重項カルベンの長寿命化を目的として、その前駆体を我々が開発した剛直な「分子三脚」を用いて Au 基板表面に自己組織化単分子膜として固定した。膜上への照射により発生したカルベンは基板上への束縛をうけて 2 分子的分解反応を起こさないため、溶液中で発生させた場合と比べて安定化することが確認できた。

研究成果の概要（英文）：Triplet carbenes are highly reactive organic species containing a divalent neutral carbon atom. It is expected that immobilization on a solid surface is an effective strategy to make triplet carbenes longer-lived. We formed self-assembled monolayers of carbene precursors on Au substrate using a “molecular tripod” as an anchor. The carbene generated by irradiation of the monolayer are found to be more stabilized than in solution, due to the forbidden bimolecular decomposition.

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
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：複合化学・機能物質化学

キーワード：三重項カルベン、分子三脚、自己組織化単分子膜、ジアゾメタン、チオール、アダマンタン、サイクリックボルタンメトリー、フェロセン

1. 研究開始当初の背景

(1) 三重項カルベンの長寿命化

カルベンは分子内に 2 価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、開殻構造を持ちラジカルの性質を有する三重項カルベンは現在でも安定化が困難とされている。三重項カルベンは合成化学上重要な活性中間体であり、また有機磁性体を構築するためのスピン源としても有望

であるため、その長寿命化が強く望まれている。これを実現するための指針として、i) 大きな共役系によりスピンを非局在化させる方法、ii) かさ高い置換基でカルベン中心炭素の周囲を立体的に保護する方法、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スピンの非局在化に適したジアリールカルベンに立体保護基を導入して、現在知られている中で最長寿命の三重項カルベンを合成することに成功した。しかし、この

カルベンも二量化などの分子間反応により減衰するため、更なる安定化が求められている。

(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新たな手法として、分子を固体基板上に固定することにより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。最近我々は、剛直な炭素骨格であるアダマンタンに3個の CH_2SH 基を脚として結合した「分子三脚」を開発し、これが Au 基板表面に一定間隔で3点吸着して単分子膜を形成することを見出した。S-Au 結合による機能性有機単分子膜の作製を目指した研究が近年数多く行われているが、膜上で分子が密集すると分子間反発あるいは分子間結合生成が起こり、個々の分子を孤立した状態で保持することが困難であった。これに対して三脚分子を用いた単分子膜では分子間隔が広くなり、隣接分子間の相互作用がほぼゼロの状態に分子を配列できることが明らかとなった。

2. 研究の目的

本研究は、最も安定化が困難な有機活性種である三重項カルベンを、我々が開発した剛直な「分子三脚」を用いて固体 Au 表面に固定することにより長寿命化することを目的とした。

これを実現するために、メチル基、ハロゲン基等の立体保護基をもつジフェニルカルベンの前駆体となるジアゾメタンを、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、分子間相互作用のない条件でカルベンを安定に保つことを計画した。基板表面に束縛された条件では、隣接カルベン分子間の二量化が禁止されるため、これまで達成できなかった超安定カルベンが実現できると期待される。また、三脚の使用により Au 表面から垂直方向に伸びる結合軸でカルベンユニットが固定されるため、分子配向が厳密に制御できる。この条件に置かれたカルベンの特性解明を目指した。

3. 研究の方法

ジアリールアゾメタンと三脚形トリチオール（分子三脚）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、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、化学的あるいは物理的手段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) カルベンの前駆体として、4つのオルト位に立体保護基を持ち、パラ位にエチニル基

を持つジフェニルジアゾメタンを合成する。一方、アダマンタン骨格に3つの脚 CH_2SAC を持つ三脚形分子を合成する。

(2) 上記調製の二つの分子を連結し、続いて脚を CH_2SH 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。

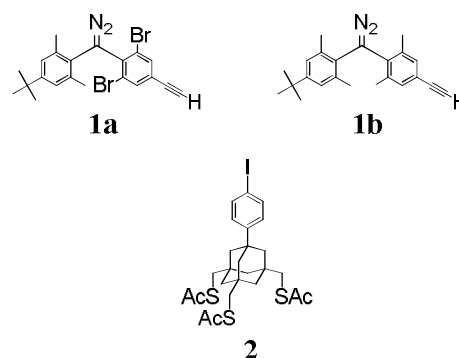
(3) S-Au 結合形成による連結体の自己組織化単分子膜 (SAM) を作製し、分子の吸着密度を電気化学的に評価する。

(4) 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トラッピングおよび ESR の観測により三重項カルベンの発生を確認するとともに、その安定性を評価する。

4. 研究成果

(1) ジフェニルジアゾメタンの合成

カルベンの立体保護基としてオルト位にメチル基あるいはブロモ基をもち、一つのパラ位に菌頭カップリングの継手としてエチニル基を持つジフェニルジアゾメタン **1a**, **1b** を合成した。また、分子三脚部として、アダマンタン骨格にヨードフェニル基と3個のアセチルチオメチル基をもつ三脚形分子 **2** を合成した。



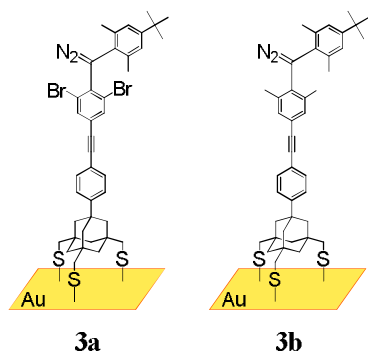
(2) ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結体の合成

菌頭カップリングにより **1a** または **1b** と **2** を連結し、さらに脚のアセチルチオメチル基を加水分解して CH_2SH 基に変換することにより、立体保護したジフェニルジアゾメタンを上部に結合した三脚形トリチオールを得た。ジアゾ基が Pd 触媒により分解するとの報告例があるが、**1a**, **1b** の菌頭反応では立体保護基の効果によりジアゾ基の損傷が起こらず、実用的な収率で純粋な連結体が得られることが確認された。

(3) 自己組織化単分子膜 (SAM) の作製と評価

合成した二つの連結体の SAM **3a**, **3b** を溶液浸漬法により Au(111)基板上に作製した。この基板を作用電極とするサイクリックボルタメトリーでチオラートの還元的脱離によるピークを観測し、電気量から吸着密度

は 2.3×10^{-10} mol/cm² (3a) および 1.3×10^{-10} mol/cm² (3b) であり、2 から導かれるトリチオール SAM (2.4×10^{-10} mol/cm²) に近い密度で単分子膜を形成していることが示された。



(4) 単分子膜上におけるカルベンの発生と安定性の評価

① 捕捉実験によるカルベン安定性の評価

単分子膜 3a, 3b を形成した基板に対して、脱気条件下、ベンゼン中で光照射を行い、脱窒素によりカルベンを発生させた。溶液中に捕捉剤としてビニルフェロセン($\text{FcCH}=\text{CH}_2$) 又はフェロセニルメタノール(FcCH_2OH) を共存させ、 $\text{C}=\text{C}$ あるいは $\text{O}-\text{H}$ 結合に対するカルベン炭素の挿入反応により SAM へのフェロセニル基の固定を試みた。SAM のサイクリックボルタンメトリーでフェロセンの可逆的酸化還元波を観測することにより、捕捉率を求めた (表 1)。

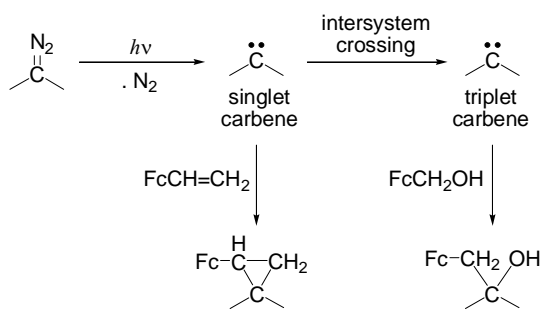


表 1. 捕捉剤存在下、単分子膜 3a, 3b に対する光照射によるカルベンの捕捉率 (真空脱気条件、溶媒: ベンゼン、 $[\text{FcCH}=\text{CH}_2] = 5$ mM、 $[\text{FcCH}_2\text{OH}] = 25$ mM、Fc: フェロセニル基)

SAM	捕捉剤	照射時間 (s)	捕捉率 (%)
3a	$\text{FcCH}=\text{CH}_2$	30	2.9
3a	FcCH_2OH	300	13.4
3b	FcCH_2OH	30	13.3
3b	FcCH_2OH	60	7.8
3b	FcCH_2OH	60	13.5

3a から発生したカルベンに対しては、それぞれの捕捉剤が 2.9% および 13.4% 結合することが確認された。一方溶液中では、類似構造のカルベンがフェロセニルメタノールによりまったく捕捉されず、主として二量化することが明らかとなった。これらの結果から、基板に固定することによりカルベンの二量化が抑えられ、長寿命化できることが示された。

3b から発生したカルベンに対してフェロセニルメタノールによる捕捉を試みたところ、照射 30 s で 13.3% が捕捉されたが、60 s の照射では捕捉率は 7.8% に減少したため、この捕捉体は光に対して不安定であることが示唆された。単分子膜の基板を振動させながら光照射を行うことにより溶液中のフェロセニルメタノールの拡散を促進したところ、捕捉率は著しく (1.7 倍) 増大した。この結果から、捕捉剤分子が基板表面に到達する効率を高めることにより、今後捕捉率をさらに高めることが可能であると考えられる。

② ESR によるカルベン安定性の評価

3b の SAM に対して真空下、ESR キャビティ内で光照射してカルベンを発生させたが、シグナルを観測するには至らなかった。一方、SAM 形成前のトリチオールに対して 2-メチル THF マトリックス中、77 K で光照射したところ、三重項カルベンに由来するシグナルが観測できた。

以上の結果から、SAM 上で発生したカルベンの測定では測定対象となる分子数が不足したため、十分な S/N 比が得られなかったと考えられる。また、SAM 上でシグナルを観測するためには、少なくとも 100 倍の分子数が必要であることが示された。

参照実験として、シャープな ESR シグナルを示す TEMPO ラジカルについて同様に作製した単分子膜の ESR スペクトルを測定したところ、明瞭なシグナルが観測された。今後、i) ESR 装置の SN 比の改善、ii) 単分子膜試料の高密度化、iii) シャープな ESR シグナルを示すカルベンの分子設計、により SAM 上でのカルベンの ESR 観測が可能になると期待される。

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 6 件)

① Katsuyuki Hirai, Keiji Hatanaka, Tsuyoshi Yamaguchi, Akiko Miyajima, Toshikazu Kitagawa, 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.

② Kohei Ogawa, Koichi Komatsu, Toshikazu Kitagawa, Allyl Radical Nature of a Phenylcyclopentadienyl Radical Annulated with Two Homoadamantene Frameworks, *J. Org. Chem.*, 査読有, 76, 2011, 6095-6100.

③ Shinya Minegishi, Koichi Komatsu, Toshikazu Kitagawa, Cyclobutadieneiron Tricarbonyl Annulated with Homoadamantene Frameworks, *Organometallics*, 査読有, 30, 2011, 1002-1007.

④ Masaaki Hanamura, Jun Kamada, Akiyo Amano, Ken'ichi Takeuchi, Takao Okazaki, Katsuyuki Hirai, 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.

⑤ Katsuyuki Hirai, Kana Bessho, Toshikazu Kitagawa, Hideo Tomioka, Triplet Diphenylcarbene Protected by Iodine and Bromine Groups, *J. Phys. Org. Chem.*, 査読有, 23, 2010, 347-356.

⑥ Kenneth K. Laali, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa, Teruo Shinmyozu, Stable-Ion NMR Spectroscopy and GIAO-DFT Study of Carbocations Derived from Multibridged [3n]Cyclophanes, *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有, 2009, 4451-4457.

[学会発表] (計36件)

① 梅村尚史, 北川敏一, 三脚形トリチオール自己組織化単分子膜上での連続クロスカップリング反応による分子伸長と収率の電気化学的評価, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶應義塾大学日吉キャンパス.

② 永井翼, 平井克幸, 北川敏一, 三脚形トリチオール-ジアリールジアゾメタン連結化合物の単分子膜の作製および光照射によるカルベンの発生と捕捉, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶應義塾大学日吉キャンパス.

③ 市坪大輝, 平井克幸, 北川敏一, Preparation of Monolayer of the Dyad Consisting of an Organic Radical and a Tripod-Shaped Trithiol, International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2011), 2011年12月2日, 三重大学.

④ 辻田耕作, 別所香菜, 平井克幸, 北川敏一, 富岡秀雄, Generation and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Four Iodine Groups, International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU

(IS2EMU 2011), 2011年12月2日, 三重大学.

⑤ 市坪大輝, 平井克幸, 北川敏一, 三脚形トリチオール-有機ラジカル連結分子の単分子膜の作製, 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, 信州大学工学部, 長野市.

⑥ 佐藤慎也, 新宅雅哉, 平井克幸, 北川敏一, 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.

⑦ 平井克幸, 山口正雄, 北川敏一, 富岡秀雄, 三重項(アリール)(1,4-ジフェニル-*IF*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.

⑧ 北川敏一, 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.

⑨ 平井克幸, 北川敏一, 富岡秀雄, 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.

⑩ 北川敏一, 自己組織化単分子膜の化学変換と機能化, 東海コンファレンス2010, 2010年12月10日, 三重大学.

⑪ 山口正雄, 平井克幸, 北川敏一, 富岡秀雄, (アリール)(1,4-ジフェニル-*IF*1,2,3-トリアゾール-5-イル)カルベンの発生と反応性, 第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010年11月7日, 豊橋技術科学大学, 豊橋市.

⑫ 田中敬規, 北川敏一, 三脚形トリチオールの自己組織化単分子膜上でのカップリング反応と収率の電気化学的評価, 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.

⑬ 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.

⑭ 辻田耕作, 別所香菜, 平井克幸, 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, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学東山キャンパス.

⑮ 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.

⑯ 田中敬規, 北川敏一, 三脚形トリチオールの自己組織化単分子膜上でのクロスカップリング反応と収率の電気化学的評価, 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.

⑰ 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.

⑱ 北川敏一, A Dyad Consisting of Tripod-Shaped Trithiol and Ferrocene: Preparation and Electrochemical Property of Self-Assembled Monolayer on Au(111), 第12回物理有機化学九州国際シンポジウム KISPOC-12, 2009年12月16日, 九州大学.

[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

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

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