

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 9 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550047

研究課題名(和文)ハロゲン基を利用した超持続性三重項ジアリールカルベンの創製

研究課題名(英文)Development of Persistent Triplet Diarylcarbenes by using Halogen Groups

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン基を立体保護基として持つ3つのジアゾ化合物を合成し、その光分解によって発生した三重項ジアリールカルベンを特性化した。オルト位に4つのヨード基を有するジフェニルカルベンは、2MTHF中200 Kまで安定に存在し、室温脱気ベンゼン中では、半減期18.4分の超持続性三重項カルベンであった。オルト位に2つのヨード基と1つのトリフルオロメチル基を有するジフェニルカルベンは、100 Kまで存在し、ベンゼン中半減期は40 msであった。トリアゾール環の1,4-位に2,6-ジフルオロフェニル基を有する(トリアゾール-5-イル)(フェニル)カルベンは220 Kまで観測され、超持続性であると推測された。

研究成果の概要(英文)：Three diaryldiazomethanes having halogen groups, which are inert to a triplet carbene, as steric protectors were synthesized, and the corresponding triplet diarylcarbenes were generated by photolysis of them and were characterized. Diphenylcarbene having four iodine groups at the ortho positions is observed up to 200 K in 2MTHF and has 18.4 minutes of half-life in degassed benzene at room temperature. Diphenylcarbene having two iodine groups and a trifluoromethyl group at the ortho positions is observed up to 100 K in 2MTHF and has 40 ms of half-life in the benzene solution. (Triazol-5-yl)(phenyl)carbene having two 2,6-difluorophenyl groups at the 1,4-positions of the triazole ring is stable to 220 K in 2MTHF and is estimated to be a persistent triplet carbene as same as the tetraiodo-diphenylcarbene.

研究分野：物理有機化学

キーワード：三重項カルベン ジアゾ化合物 ハロゲン基 立体保護

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。磁性の根源は電子であり、有機磁性を実現するためには、不対電子を持つ安定な有機分子をスピンの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。

不対電子を持つ安定な有機分子としては、古くから知られている安定ラジカルが幾つか存在し、有機磁性研究の多くはこれら安定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。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ラジカルが不対電子を1個しか持たない化学種であるので、ラジカルスピン間の磁性相互作用が弱く、磁気モーメントが小さくなるのが原因のひとつと考えられる。その最も有効な解決策はスピン源の不対電子の数を増やすことであり、有機(炭素)化合物では2個の不対電子を持つ三重項カルベンが理想的な電子配置を持った化学種である。しかし、カルベン(二配位)はラジカル(三配位)に比べて非常に不安定であり、いかにスピン源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し、尚且つ高スピンポリカルベンを実現するために、三重項カルベンの安定化を行い、秒~分オーダーの寿命を持つ長寿命三重項カルベンの発生に成功した。そして、秒オーダーの安定性をもつ三重項カルベンの発生源であるジアゾ化合物に分子修飾を施し、これをビルディングブロックとして集積化反応を行うことで、オリゴ(ジアゾ)化合物を合成し、これら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できることを示した。しかし、これらオリゴカルベンの安定性は、ビルディングブロックである三重項カルベンの安定性とほぼ同様であり、実用的な磁性材料を得るには、より持続的な安定性をもつ三重項カルベンが不可欠である。

我々は2006年にトリフルオロメチル基が三重項カルベンと反応しない最も優秀な立体保護基のひとつであることを報告した。更に、最近の研究において、ハロゲンの中で最も高いヨード基も最も優秀な保護基のひとつであることを示した。

2. 研究の目的

本研究では、いまだ実現されていない三重項カルベンの単離を目的として、これまでに開発したジアゾ化合物の合成法のノウハウを生かして、ハロゲン基を立体保護基として有する新規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った。

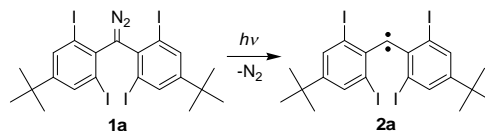
3. 研究の方法

本研究は、(1) 三重項カルベンに対して不活性なヨード基とC-F結合で構成される置換基を用いた立体保護による安定な三重項カルベンの分子設計と理論計算、(2) カルベン前駆体であるジアゾ化合物の合成と精製、(3) ジアゾ化合物の光分解による三重項カルベンの発生と ESR 及び UV-vis 吸収測定による特性化、(4) レーザー閃光光分解法によるカルベンの寿命測定と捕捉剤との反応の速度論的解析、(5) 生成物分析によるカルベン減衰経路の特定の5つの作業工程で行った。

4. 研究成果

(1) 4つのヨード基で保護された三重項ジフェニルカルベン

カルベン前駆体ジアゾ化合物 **1a** の合成
オルト位に4つのヨード基を、パラ位に2つの *tert*-ブチル基を有するジフェニルジアゾメタン (**1a**) を合成した。



カルベン **2a** の理論計算

DFT 計算によって求めた三重項カルベン **2a** の構造(図1)は、カルベン中心角が 180° で2枚のベンゼン環が直交しており、4個のヨード基が立体保護基として効率よく働く構造であった。また、三重項は一重項よりも 16.6 kcal/mol エネルギーが低く、安定な三重項カルベンであることがわかった。

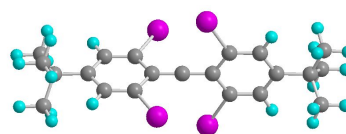


図1. 三重項カルベン **2a** の最適化構造 (UM05/3-21G* for I atom and 6-31G* for other atoms).

三重項カルベン **2a** の発生、特性化と安定性の評価

77 K、2MTHF中ジアゾ化合物**1a**の光分解 ($\lambda > 350 \text{ nm}$)によって発生させたカルベン **2a**は、三重項カルベンに由来するESRシグナルを示さなかったが、200 Kまで昇温すると分解し始め、330 mT付近にラジカル種のシグナルが観測された(図2)。このラジカルのシグナルは230 Kで最大になり、その後減少した。77 K、2MTHF中カルベン**2a**のUV-vis吸収スペクトルは、369, 462-506 nmに観測された(図3)。昇温によるこれらの吸収の消失は200 Kから始まり、ESRシグ

ナルの消失開始温度と同じであった。

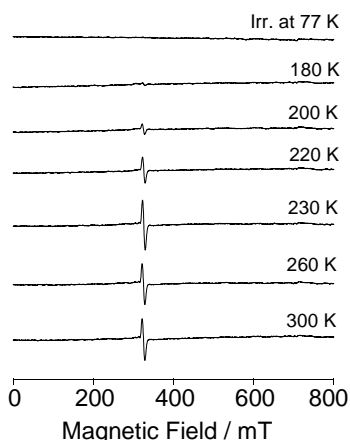


図2．2MTHF中77 Kで1aの光分解によって得られたESRスペクトル．

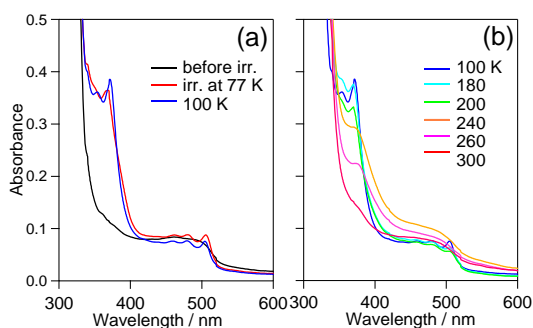


図3．2MTHF中77 Kで1aの光分解によって得られたUV-vis吸収スペクトル．(a) 照射前(黒)、照射後(赤)、100 K(青)．(b) 180 K(水色)、200 K(緑)、240 K(橙)、260 K(桃)、300 K(赤)．

三重項カルベン 2a の速度論的研究

室温、脱気ベンゼン中ジアゾ化合物 1a のレーザー閃光光分解 ($\lambda = 308 \text{ nm}$) によって発生させたカルベン 2a は 366, 480, 506 nm に観測され、1 時間以上かけて非常にゆっくりと二次減衰した (図4)．その速度定数は $5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、半減期は 18.4 分であった。

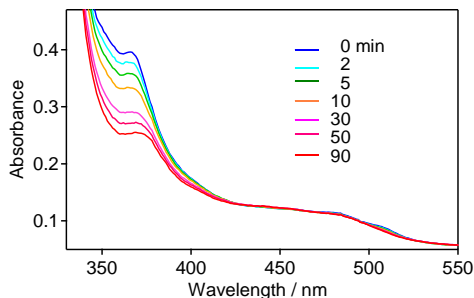
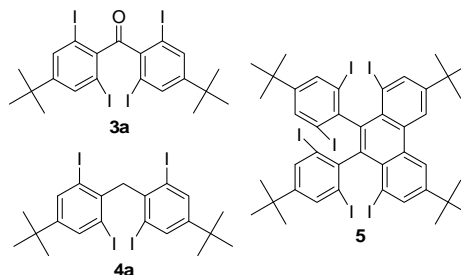


図4．室温脱気ベンゼン中 2a の過渡吸収スペクトル．

生成物分析

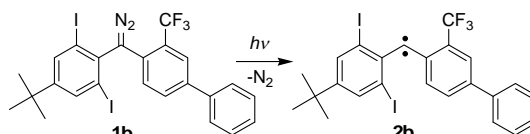
カルベン捕捉剤存在下 1a のベンゼン溶液に光照射 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) し、カルベン 2a の反応性を調べた。酸素飽和下では、2a は酸素に

捕捉されたケトン 3a (60%) が、1,4-シクロヘキサジエン存在下ではカルベンの二水素引き抜き反応によるジフェニルメタン 4a (54%) が得られた。一方、捕捉剤不在下では、2a が二量化後、脱 I_2 したフェナントレン



誘導体 5 (31%) が得られた。

カルベン 2a はその消失温度 (200 K) の高さ、室温での非常に遅い減衰 (半減期 18.4 分) から、超持続性三重項ジフェニルカルベンの



1つであることがわかった。

(2) 2つのヨード基と1つのトリフルオロメチル基で保護された三重項ジフェニルカルベン

カルベン前駆体ジアゾ化合物 1b の合成
オルト位に2つのヨード基と1つのトリフルオロメチル基、パラ位に *tert*-ブチル基とフェニル基を有するジフェニルジアゾメタン (1b) を合成した。

三重項カルベン 2b の理論計算

DFT 計算によって求めた三重項カルベン 2b の構造 (図5) は、2枚のベンゼン環がほぼ直交しているが、カルベン中心角は 169.1° と、2a よりも約 10° 小さい構造であった。三重項は一重項よりも 15.8 kcal/mol エネルギーが低く、2a と同様に基底状態は三重項であることがわかった。

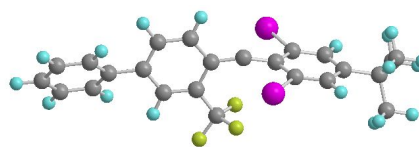


図5．三重項カルベン 2b の最適化構造 (UM05/3-21G* for I atom and 6-31G* for other atoms)．

三重項カルベン 2b の発生、特性化と安定性の評価

77 K、2MTHF 中ジアゾ化合物 1b の光分解 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) によって発生させたカルベン 2b は 2a と同様に ESR シグナルを示さなかったが、120 K への昇温で、カルベンの分解を

示唆するラジカル種が観測された (図 6)。一方、同条件での UV-vis 測定によって、335, 500 nm にカルベン **2b** の吸収が観測された (図 7)。これら吸収は 100 K で減少し始め、120 K でほぼ消失した。

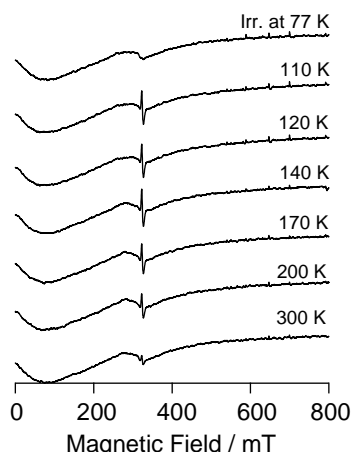


図 6 . 2MTHF 中 77 K で **2a** の光分解によって得られた ESR スペクトル .

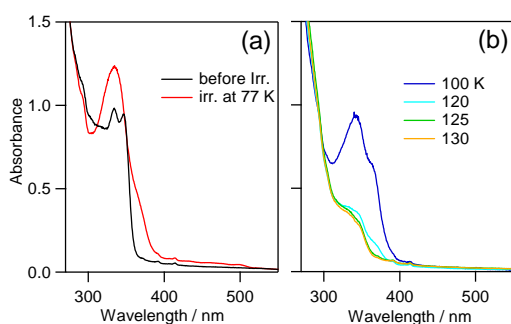


図 7 . 2MTHF 中 77 K で **2a** の光分解によって得られた UV-vis 吸収スペクトル . (a) 照射前(黒)、照射後(赤) . (b) 100 K(青)、120 K(水色)、125 K(緑)、130 K(橙) .

三重項カルベン **2b** の速度論的研究

室温、脱気ベンゼン中カルベン **2b** は 370-420 nm に観測された。**2b** は二次減衰 (図 8) を示し、速度定数は $7.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 、半減期は 40 ms であった。

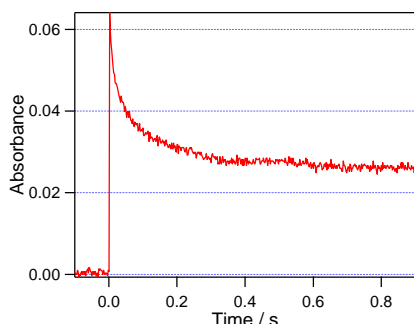
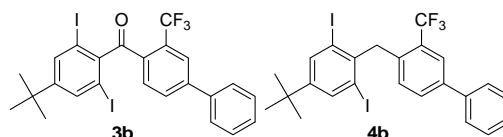


図 8 . 室温脱気ベンゼン中 370 nm でモニターした **3a** の過渡吸収の時間変化 .

生成物分析
室温、酸素飽和ベンゼン中では、**2b** が酸素

に捕捉されたケトン **3b** (59%) が、1,4-シクロヘキサジエン存在下ではジフェニルメタン **4b** (50%) が得られた。一方、捕捉剤不在下では、**5** と類似したフェナントレン誘導体と考えられる生成物が得られたが、収率が非常に低く、単離には至らなかった。

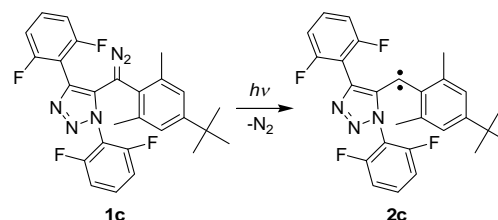


2b は基底三重項カルベンであるが、**2a** に比べて、非常に不安定であることがわかった。この結果から、ヨード基やトリフルオロメチル基といった効果的な立体保護基であっても、三置換では、カルベンの反応性を抑制することができないことが示された。

(3) 2つの2,6-ジフルオロフェニル基で保護された三重項(トリアゾリル)(フェニル)カルベン

カルベン前駆体ジアゾ化合物 **1c** の合成

カルベン前駆体として、トリアゾール環の1,4-位に2つの2,6-ジフルオロフェニル基、フェニル基のオルト位に2つのメチル基、パラ位 *tert*-ブチル基を有する(1*H*-1,2,3-トリアゾール-5-イル)(フェニル)ジアゾメタン (**1c**) を合成した。



三重項カルベン **2c** の理論計算

DFT 計算によって求めた三重項カルベン **2c** の構造 (図 9) は、カルベン置換基のベンゼン環とトリアゾール環の二面角が 85.0° 、カルベン中心角は 152.9° 、三重項は一重項より 3.36 kcal/mol 低エネルギーであった。フルオロ基を持たない対応するカルベンと比べると、カルベン中心角は 8° 小さく、一重項 - 三重項エネルギー差は 0.7 kcal/mol 小さかった。

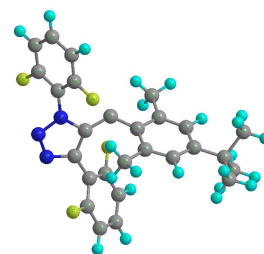


図 9 . 三重項カルベン **2c** の最適化構造 (UB3LYP/6-31G*).

三重項カルベン 2c の発生、特性化と安定性の評価

77 K、2MTHF 中ジアゾ化合物 1c の光照射 ($\lambda > 350$ nm) により、361, 382, 401, 424 nm にカルベン 2c が観測された (図 10)。これらの吸収は昇温とともに強くなり、220 K まで減少しなかったが、240 K で消失した。2a が 200 K から減少し始めたことから、2c は 2a と同じかそれ以上の安定なカルベンであることが示唆された。

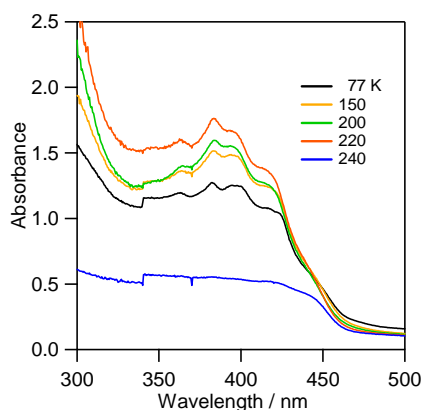


図 10 . 2MTHF 中 77 K で 1c の光分解によって得られた UV-vis スペクトル . 77 K(黒)、150 K(橙)、200 K(緑)、220 K(赤)、240 K(青) .

以上、立体保護基としてハロゲン基を有する 3 種の三重項ジアリールカルベンの合成を行った。4 つのヨード基で保護されたジフェニルカルベン 2a は、超持続性三重項カルベンであり、フルオロ基で分子内反応による減衰を抑制した(トリアゾリル)(フェニル)カルベン 2c も超持続性三重項カルベンの可能性があることがわかった。一方、2 つのヨード基と 1 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 2b は、予想以上に短寿命であった。本研究において、三重項カルベンに対してハロゲン基は最も有効な立体保護基であることが示されたので、今後更に、カルベンの二量化等の減衰を防ぐような分子修飾を行えば、三重項カルベンが単離可能になるであろう。

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)

[学会発表](計 9 件)

平井克幸、“ヨード基とトリフルオロメチル基によって保護されたジフェニルカルベンの発生、特性化と反応性”、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2014 年 11 月 29 日、中部大学

Katsuyuki Hirai、“Generation, Characterization and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Iodine and Trifluoromethyl Groups”、The 4th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU、2014 年

9 月 17 日、Mie University

Katsuyuki Hirai、“Steric Protection of Triplet Diarylcarbenes”、The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules、2014 年 4 月 1 日、Aster Plaza in Hiroshima

Katsuyuki Hirai、“Generation, Characterization and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Four Iodine Groups”、The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis、2013 年 11 月 29 日、Todaiji culture center in Nara

平井克幸、“ヨード基とトリフルオロメチル基によって保護されたジフェニルカルベンの発生と特性化”、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日、静岡大学

平井克幸、“三重項(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)[1,4-ビス(ペンタフルオロフェニル)-1*H*-1,2,3-トリアゾール-5-イル]カルベンの発生と特性化”、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日、静岡大学

Katsuyuki Hirai、“Stabilities and Reactivities of Triplet (Aryl)(1,4-diphenyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-yl)carbenes”、The 3rd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU、2013 年 9 月 17 日、Mie University

平井克幸、“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”、光化学討論会、2013 年 9 月 13 日、愛媛大学

Katsuyuki Hirai、“Generation, Characterization and Reactivity of Triplet Diphenylcarbene Protected by Four Iodine Groups”、The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry、2012 年 11 月 12 日、RIHGA Royal Hotel Kyoto in Kyoto

[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：