

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05423

研究課題名(和文) 特殊環境場を利用した三重項ジアリールカルベンの反応制御による単離

研究課題名(英文) Isolation of Triplet Diarylcarbene by Reaction Control using Specific Environmental Fields

研究代表者

平井 克幸 (Hirai, Katsuyuki)

三重大学・地域イノベーション推進機構・准教授

研究者番号：80208793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：メソポーラスシリカMCM-41に包接させた最長寿命の三重項ジ(9-アントリル)カルベンは真空下では室温で3日後にも観測された。また、この結晶状態でのこのカルベンは脱気条件下では7カ月後でも観測された。

一方、金基板上の三脚型トリチオールの自己組織化単分子膜に連結した(9-アントリル)(フェニル)カルベンは、カルベン同士の二量化反応は起こさず、溶液中よりも安定化されていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A most persistent triplet di(9-anthryl)carbene, incorporated into mesoporous silica MCM-41, was observed even after 220 hours at room temperature. Furthermore, the crystalline states of the triplet carbene survived even after 7 months under degassed conditions at room temperature.

(9-Anthryl)(phenyl)carbene derivative, connected on self-assembled monolayer (SAM) of a tripod-shaped trithiol on a gold substrate, did not dimerize and was more stable than in solution.

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 光分解 メソポーラスシリカ 結晶化 自己組織化単分子膜

1. 研究開始当初の背景

多種多様な分野で利用されている閉殻分子（通常安定な有機化合物）とは異なり、炭素ラジカルに代表される開殻分子は、有機磁性や有機伝導、量子デバイス等の構成分子として近年非常に注目され、学術と応用の両面から活発な研究が展開されている。これら閉殻分子の応用面の根源は炭素上に存在する不対電子である。

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炭素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行われてきた。しかし、安定ラジカルを用いた磁性研究においては、Rajca らのポリラジカルの報告以外には、大きなスピン量子数が得られていない。これはスピン源である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気的相互作用が弱く、磁気モーメントが小さくなるのが原因と考えられる。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）化合物においては、炭素上に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り、カルベン間の磁気モーメントはラジカル間比べて大きいことも、カルベンが磁性材料のスピン源として有利な点である。しかし、カルベンはラジカル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不安定のままでは実用的な利用は難しい。

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研究を行い、ジアリールカルベンに対して、種々の立体保護基の導入を試み、室温脱気ベンゼン溶液中で秒～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。特に2003年には、半減期50時間の安定性を持つ最長寿命ジ(9-アントリル)カルベン2の合成に成功した。更に、高スピンポリカルベンを実現するために、秒オーダーの安定性をもつ三重項カルベンをスピン源としたオリゴカルベンの合成を行い、その特性化により、スピン源である三重項カルベンの安定性がオリゴカルベンの安定性とほぼ同様であることを明らかにした。すなわち、より持続的な安定性をもつ三重項カルベンが開発できれば、実用的な磁性材料が得られると考えられる。しかし、活性中間体の中でも反応性が異常に高い三重項カルベンは、安定化のために導入した保護基とも反応してしまうため立体保護基の種類が制限され、分子修飾による安定化は非常に困難になってきている。

2. 研究の目的

三重項カルベンは有機磁性、有機伝導、量子デバイス等の観点から非常に興味深い化

学種であるが、単離できるほど安定なものは未だ開発されていない。我々はいくつかの準安定な三重項カルベンの合成に成功しているが、これらも非常にゆっくりとカルベン同士の二量化によって消滅することを明らかにしており、この二量化反応が抑制できれば、三重項カルベンの単離が可能になると考えられる。本研究では、準安定な三重項ジアリールカルベンをカルベン同士が接近できない（二量化できない）特殊環境場で発生させることで、常温下で三重項カルベンを安定に単離することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究は、(1) メソポーラスシリカ中でのカルベンの単離、(2) 溶液中で発生させたカルベンの結晶化による単離、(3) カルベンを単分子膜の末端に発生させることによる単離、の3つの方法で三重項カルベンの初めての単離を行った。まず、単離を目的とした準安定な三重項カルベンの理論計算による構造予測と、その前駆体ジアゾ化合物の合成を行った。(1)では、メソポーラスシリカ中へシリカ空孔にフィットする嵩高さをもつカルベン前駆体であるジアゾ化合物を包接させ、照射によるカルベンの発生と直接観測を行った。(2)では、極低温有機ガラス中ジアゾ化合物への照射によってカルベンを発生させ、これを嫌気条件下低温で濃縮することによりカルベンの結晶化を行った。(3)では、チオール末端基を有するジアゾ化合物を設計、合成し、金表面へのジアゾ単分子膜の作製、照射によるカルベンの発生と直接観測を行った。

4. 研究成果

(1) メソポーラスシリカ中での三重項ジ(9-アントリル)カルベンの単離

カルベンと前駆体の理論計算

半減期50時間の最長寿命三重項カルベンであるビス[10-(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル)-9-アントリル]カルベン2と前駆体ジアゾ化合物1のDFT計算(B3LYP/6-31G*)から、ジアゾ化合物1はメソポーラスシリカMCM-41の細孔(内径2.1-2.7 nm)内に包接可能であるが、2つのジアゾ化合物が重なり合って内包できないこと、また、カルベン2は細孔内でも発生可能な構造であることがわかった。すなわち、細孔内でカルベンが発生した場合、溶液中では主減衰経路である二量化が起こらないことが示された。

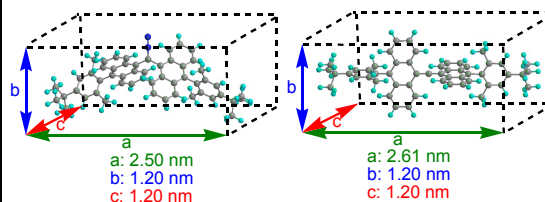
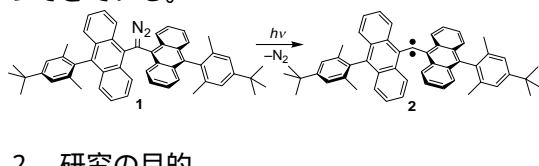


図1. ジアゾ化合物1と三重項カルベン2の最適化構造(B3LYP/6-31G*)。

ジアゾ化合物 1 の合成、MCM-41 シリカへの包接とカルベン 2 の観測

ジアゾ化合物 1 を以前に我々が開発した経路で合成し、このヘキサン溶液に MCM-41 シリカを浸漬することによりジアゾ化合物内包 MCM-41 シリカを調製した。この試料を脱気封管し、ESR キャビティー内で 78 K で照射 (>350 nm) し、ESR 観測によって、2MTHF マトリックス中観測された 2 の ESR シグナル (図 2 (d)) の僅かな観測とともに、細孔内で発生したカルベン 2 の ESR シグナルを 153 mT 付近 (二量子遷移) と 330 mT 付近に観測した (図 2 (a))。この細孔内カルベンのシグナルは、300 K に昇温後も減衰せず (図 2 (b))、293 K で 220 時間後にも観測された (図 2 (c))。その後、この試料に空気を導入し、内包物を抽出したところ、カルベン 2 と酸素との反応を示す、対応するエステル 3 とケトン 4 が生成していることがわかった。

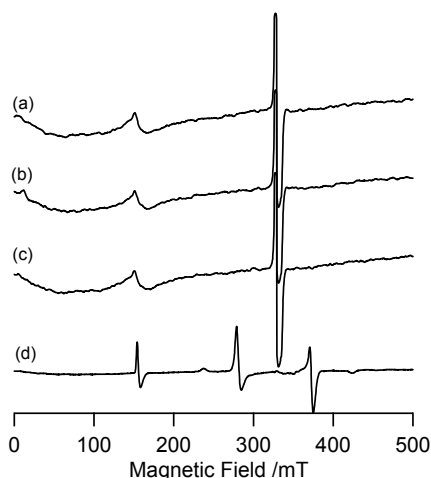
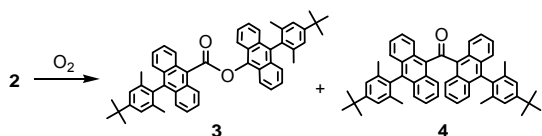


図 2 . MCM-41 に内包した 1 の照射後、78 K で測定した ESR スペクトル : (a) 78 K で照射後、(b) 300 K で 40 分後、(c) 293 K で 220 時間後、(d) 2MTHF 中 100 K で測定した 2 の ESR スペクトル .



これらの結果から、細孔内で発生したカルベンのシグナルは、室温でも存在する二量子遷移と 330 mT の大きなシグナルであり、それぞれ細孔内で直線型になったカルベン単独のものと同様にカルベン間で磁氣的相互作用したものであると考えられ、カルベンは細孔内で安定に存在することがわかった。また、シリカに内包した前駆体ジアゾ化合物の照射 (>350 nm) によってカルベンを発生させた内包試料を真空下室温で 3 日静置した後、2-MTHF で抽出した溶液から、三重項カルベン 2 の ESR シグナルが観測され、細孔内のカルベンは 3 日以上安定であることがわかった。

(2) 三重項ジ(9-アントリル)カルベンの結晶化による単離

カルベンの低温濃縮による結晶化

脱気したジアゾ化合物 1 のトルエン溶液を 77 K で照射することによって三重項カルベン 2 を発生させ、真空下このマトリックスを -20 °C で融解させ、ゆっくりと溶媒留去したところ、黄色結晶が得られた。

カルベン結晶の ESR 観測と捕捉

この結晶の ESR スペクトルを測定したところ、カルベンに特徴的なカルベン 2 のシグナル (図 2 (d)) は観測されず、330 mT に 1 本のシグナルのみが観測された (図 3 (a))。この結晶をトルエンに溶かし 77 K で凍結させて ESR を測定したところ、カルベン 2 のシグナルが観測された。このことから、2 は結晶状態では規則正しく配列し分子間距離が近くなることから、カルベン間での磁氣的相互作用が働き、スピンの揃った高スピン状態になるため 1 本のシグナルとして観測され、これをトルエンに溶かすことによって、分子間の磁氣的相互作用が無くなり三重項カルベン単独のシグナルが観測されたものと考えられる。また、カルベンの結晶は真空下 25 °C では、少しの分解はあるものの 7 カ月後でも存在できることがわかった。しかし、空気にさらすと ESR シグナルは消失し (図 3 (b))、エステル 3 (31%) とケトン 4 (60%) が高収率で得られた。これらの結果からは、黄色結晶は純度の高いカルベンであり、三重項カルベンが結晶として単離でき、長時間保存できることがわかった。カルベン 2 の結晶化は二次減衰を阻害し、2 を材料として利用する最良の方法であること示した。

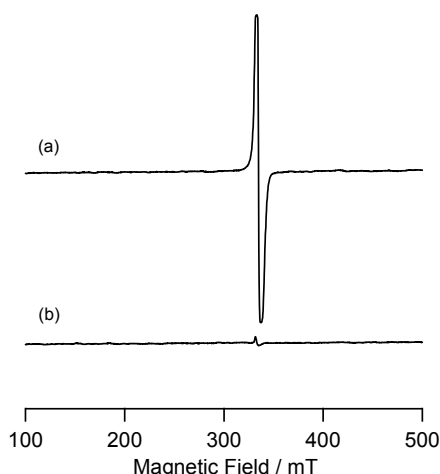


図 3 . カルベン 2 の結晶の 78 K での ESR スペクトル : (a) 真空下、(b) 空気導入後 .

(3) 三重項ジアリールカルベンの単分子膜上での単離

カルベン前駆体の合成と自己組織化単分子膜の作製

固体表面にカルベンを固定し、二量化を抑制するため、カルベン前駆体である (9-アント

リル)(フェニル)ジアゾメタン誘導体とアダマンタン骨格をもつ三脚形トリチオールからなる連結体 **5** を合成した。これをマイカ上に真空蒸着した Au(111) 面上に 3 点吸着することにより自己組織化単分子膜 **5-SAM** を作製した (図 4)。

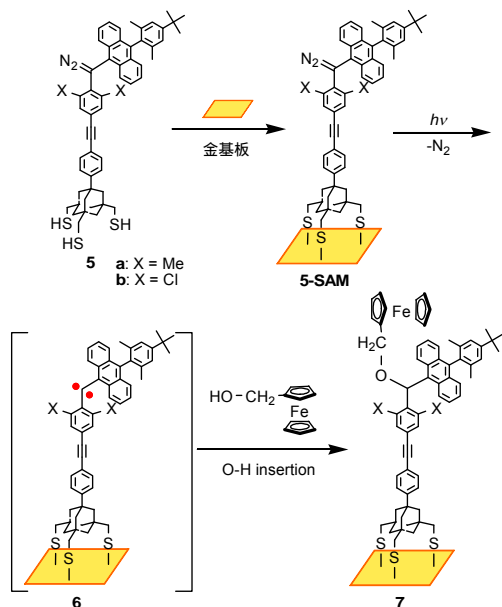
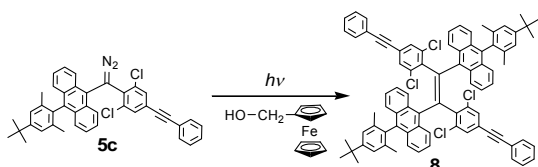


図 4 . 自己組織化単分子膜 5-SAM の光分解によって発生したカルベン **6** のフェロセンメタノールによる捕捉。

SAM 上でのカルベン発生と捕捉

この基板を作用電極として、サイクリックボルタンメトリー (CV) によるチオラートの還元的脱離を行い、その電気量からトリチオラートの表面密度を求めた。また、フェロセンメタノールを含む脱気ベンゼン溶液中、この単分子膜に光照射 (>300 nm) しカルベンを発生させ、カルベンのフェロセンメタノールの OH 基による捕捉を行った。光照射後の基板を作用電極とし、CV によってカルベンを捕捉したフェロセン **7** の酸化還元電気量を求め、表面密度との比較からカルベンの発生量を見積もったところ、カルベン **6a** の発生量は >64%、**6b** の発生量は >30% と求めた。単分子膜に用いたジアゾ化合物と類似の **5c** をフェロセンメタノールを含むベンゼン溶液中で光照射 (>330 nm) したところ、二量体 **8** が収率 >90% で得られたことから、カルベンを金表面上に固定することにより、カルベンは二量化反応が抑制され長寿命化し、溶液中では起こらなかった OH 挿入反応で減衰することがわかった。



以上、本研究ではメソポーラスシリカへの包接、結晶化、固体表面への固定という 3 つの手段を検証し、ジアリールカルベンが室温

でも安定化できることを明らかにした。今後、これらの手法を利用することにより三重項カルベンを材料として利用すること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 0 件)

[学会発表] (計 19 件)

小林和樹、平井克幸、北川敏二、“(9-アントリル)(2,6-ジクロロフェニル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の合成とカルベンの発生”、第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2017 年 11 月 12 日、岐阜大学

山口晃範、平井克幸、北川敏二、“ジ(9-アントリル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉”、第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2017 年 11 月 12 日、岐阜大学

Ryutaro Yamaguchi、Katsuyuki Hirai、Toshikazu Kitagawa、“Stability of the most persistent triplet di(9-anthryl)carbene in crystalline state”、The 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU、2017 年 9 月 27 日、三重大学

Kazuki Kobayashi、Katsuyuki Hirai、Toshikazu Kitagawa、“Synthesis of tripod-shaped trithiol containing (9-anthryl)(2,6-dichlorophenyl)diazomethane and generation of carbene”、The 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU、2017 年 9 月 27 日、三重大学

神保隆史、平井克幸、北川敏二、“メソポーラスシリカ細孔内での最長寿命三重項カルベンの発生と安定性の評価”、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶應義塾大学

山口隆太郎、平井克幸、北川敏二、“固体状態での三重項ジ(9-アントリル)カルベンの安定性”、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶應義塾大学

山口隆太郎、平井克幸、北川敏二、“最長寿命ジ(9-アントリル)カルベンの結晶化”、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2016 年 11 月 5 日、豊橋技術科学大学

神保隆史、平井克幸、北川敏二、“メソポーラスシリカ細孔内での最長寿命三重項カルベンの発生とその反応”、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2016 年 11 月 5 日、豊橋技術科学大学

Kazunori Ueda、Katsuyuki Hirai、Toshikazu Kitagawa、“Trapping of the carbene generated by irradiation of self-assembled monolayer of tripod-shaped trithiol containing (9-anthryl)(phenyl)diazomethane”、The 6th International Symposium for Sustainability by Engineering at

MIU、2016年9月27日、三重大学

Takashi Jinpo, Katsuyuki Hirai, Toshikazu Kitagawa, “Characterization and reaction of the most persistent triplet di(9-anthryl)carbene in mesoporous silica”, The 6th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU、2016年9月27日、三重大学

上田和典、平井克幸、北川敏一、“分子三脚を用いた Au 基板上への拘束による三重項カルベンの二分子的減衰の抑制”、第27回基礎有機化学討論会、2016年9月13日、広島国際会議場

神保隆史、平井克幸、北川敏一、“最長寿命三重項カルベン前駆体ジ(9-アントリル)ジアゾメタンのメソポーラスシリカへの内包とその光分解により発生するカルベンの特性化”、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学

上田和典、平井克幸、北川敏一、“分子三脚を用いた金基板上への固定による三重項カルベンの二分子的減衰の抑制”、日本化学会第96春季年会、2016年3月27日、同志社大学

Toshikazu Kitagawa、Katsuyuki Hirai、“Suppression of bimolecular decay of reactive triplet carbene by immobilization through self-assembled monolayer of tripod-shaped trithiol on gold”、PacifiChem2015、2015年12月17日、Hawaii, USA

Katsuyuki Hirai、“Can bulky substituents really keep triplet carbene intact?”、PacifiChem2015、2015年12月17日、Hawaii, USA

神保隆史、平井克幸、北川敏一、“最長寿命三重項カルベン前駆体ジ(9-アントリル)ジアゾメタンのメソポーラスシリカへの内包とその光分解によるカルベン発生”、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2015年11月8日、三重大学

上田和典、平井克幸、北川敏一、“ジアリールジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の自己組織化単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉”、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2015年11月8日、三重大学

神保隆史、平井克幸、北川敏一、“最長寿命三重項カルベン前駆体ジ(9-アントリル)ジアゾメタンのメソポーラスシリカへの内包とその光分解によるカルベン発生”、第26回基礎有機化学討論会、2015年9月25日、愛媛大学・松山大学

上田和典、平井克幸、北川敏一、“(9-アントリル)(フェニル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉”、第26回基礎有機化学討論会、2015年9月25日、愛媛大学・松山大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：
取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ocm.chem.mie-u.ac.jp/web/index.htm>
1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 克幸 (HIRAI KATSUYUKI)
三重大学・地域イノベーション推進機構・
准教授
研究者番号：80208793

(2) 研究分担者

北川 敏一 (KITAGAWA TOSHIKAZU)
三重大学・工学研究科・教授
研究者番号：20183791

(3) 連携研究者

なし

研究者番号：

(4) 研究協力者

なし