

安定な三重項ジフェニルカルベンの 高スピン化に関する研究



平成 18 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
分子設計化学講座
有機機能化学研究室

野田 智久

目次

第1章 序論

1-1 諸言	2
1-2 高スピン分子の構築に対する連結手法	2
1-3 安定な三重項カルベンを用いたポリカルベンの構築	4
1-4 リンカーへのカルベンユニットの導入	8
1-5 カップラーへのカルベンユニットの導入	9
1-6 本研究の目的	10

第2章 結果と考察

2-1 ペンタカルベン 1b の発生と特性化	13
2-1-1 ペンタキス(ジアゾ)化合物 1a の合成	13
2-1-2 ペンタカルベン 1b の特性化	16
2-1-2-1 ESR スペクトル測定によるペンタカルベン 1b の直接観測	16
2-1-2-2 UV/vis スペクトル測定によるペンタカルベン 1b の直接観測	17
2-1-2-3 ペンタカルベン 1b の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定	19
2-1-3 ペンタカルベン 1b についての考察	25
2-1-4 結論	29
2-2 ポリカルベン 2b の発生と特性化	30
2-2-1 ポリ(ジアゾ)化合物 2a の合成	30
2-2-2 ポリ(ケトン)化合物 2c の合成	32
2-2-3 ポリ(ジアゾ)化合物 2a の分子量測定	35
2-2-3-1 ポリ(ケトン)化合物 2c の質量分析	35
2-2-3-2 ポリ(ジアゾ)化合物 2a の GPC による定性	36
2-2-4 ポリカルベン 2b の特性化	39
2-2-4-1 ESR スペクトル測定によるポリカルベン 2b-1 (Fr 2) の直接観測	39
2-2-4-2 UV/vis スペクトル測定によるポリカルベン 2b-1 (Fr 2) の直接観測	40
2-2-4-3 UV/vis スペクトル測定によるポリカルベン 2b-1 (Fr 1) の直接観測	40
2-2-4-4 ポリカルベン 2b-1(Fr 1) の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定	41
2-2-4-5 ポリカルベン 2b-2 の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定	44
2-2-5 ポリカルベン 2b についての考察	48
2-2-6 結論	55
2-3 総括	55

第3章 実験

3-1 測定機器及び試薬について	58
3-2 合成	58
参考文献	72
謝辞	73

第 1 章

序論

1-1 緒言

近年、反応性中間体を用いた常磁性有機分子は興味を持たれており、分子磁石への応用が期待されている。中でも三重項カルベン（ラジカル）の二倍のスピン多重度 ($S = 1$) を持つためスピン源とし有用である。しかし、三重項カルベンは非常に不安定であり、このことが有機磁性材料への応用において大きな問題点となっている。また、一つのカルベンが有するスピンでは磁石としての能力に乏しく、分子磁石への応用のためには、より高スピンの有機分子を構築する必要がある。そのためには三重項カルベンを多数連結する必要があるが、各々のカルベンが有するスピンの強磁性的に相互作用するよう連結しなければならない。つまり、分子磁石を構築するためには、三重項カルベンの安定化とカルベンユニットの連結手法の考案が必要である。

本章では、三重項カルベンの安定化と高スピン有機分子構築への連結手法について概説する。



三重項カルベンの安定化は電子構造に対する影響の少ない立体保護によって行われてきた。これはカルベン中心の近接位に立体的に嵩高い置換基を導入することで、外部試薬からカルベンが保護され、カルベンが安定化するためである。またジフェニルカルベンにおいては *o*-位に立体保護基を導入することで、カルベンの中心角 (θ) が大きくなり、三重項カルベンを安定化する効果も期待できる。立体保護によって安定な三重項カルベンを発生させるという最初の試みは 1964 年 Zimmerman らによって行われた¹⁾。しかし、寿命測定等の研究は行われていなかった。その後、富岡らは *o*-位にメチル基やハロゲン基、またトリフルオロメチル基などの様々な保護基を導入したカルベンを発生させ、その熱的安定性や動力学を詳細に検討した。その結果、分オーダーまで安定なジフェニルカルベンの発生に成功したと報告されている²⁾。このようにスピン源となる三重項カルベン自身の安定性は飛躍的に向上した。しかし、その連結に関する研究はまだ少ない。

次に高スピン有機分子の連結手法について概説する。

1-2 高スピン分子構築に対する連結手法

高スピン有機分子を設計していく上で、その連結手法に一定の法則を考案する必要がある。そこで A. A. Ovchinnikov や D. J. Klein は原子価結合理論 (VB 理論) の立場から、 π 共役系ネットワークを持つ有機分子のスピン配列について提案した³⁾。

Fig. 1-1 にフェニレンジメタンの 3 つの置換体を VB 的立場から示したものを示す。炭素原子を○印で表し、共役 π 電子間の相互作用をそれらを結ぶ辺で表したものの例である。○印中の矢印はスピンの向きを模式的に示しており、メタ置換の場合のみ 2 個の平行電子スピンの対をなさずに残る。即ち、*m*-位の連結が平行電子スピンを生じるという結論になる。

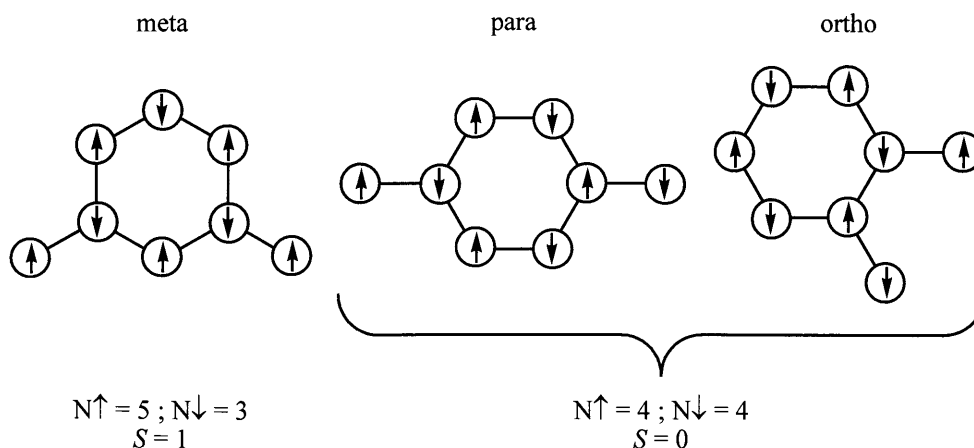


Figure 1-1. MO 法における置換基と平行スピンの配置

しかし、この Ovchinnikov 則、原子価結合理論 (VB 理論)によって支持された系においても、それぞれのエネルギーレベルの縮重が起こり、エネルギーレベル間で平衡状態に陥ることが示された。即ち、Ovchinnikov 則で支持される有機磁性体の構築方法は最小構成単位を連結していく方法であり、構成単位にリンカーを介して連結していく場合には更なる法則を考慮する必要がある。そこで Borden らは以下の法則を考案した。

リンカーを介して非結合性分子軌道(NBMO)を持つ分子を繋いだ後、各々の NBMO が保持されるには以下のことも考慮する必要がある。軌道において高い不対電子の存在確率を持っている炭素 (星組炭素) と、その存在確率がゼロの炭素 (非星組炭素) に分けて考えると、分子を繋ぐ方法としては次の二種類の方法があることがヒュッケル法の枠内で理論的に証明された⁴⁾。一つ目は非星組炭素同士で繋ぐ方法 (disjoint 型)。二つ目は非星組炭素と星組炭素を繋ぐ方法 (non-disjoint 型)である。

それぞれの場合でアリルラジカルを例にとって考えると、Fig. 1-2 の①と②のようになる。

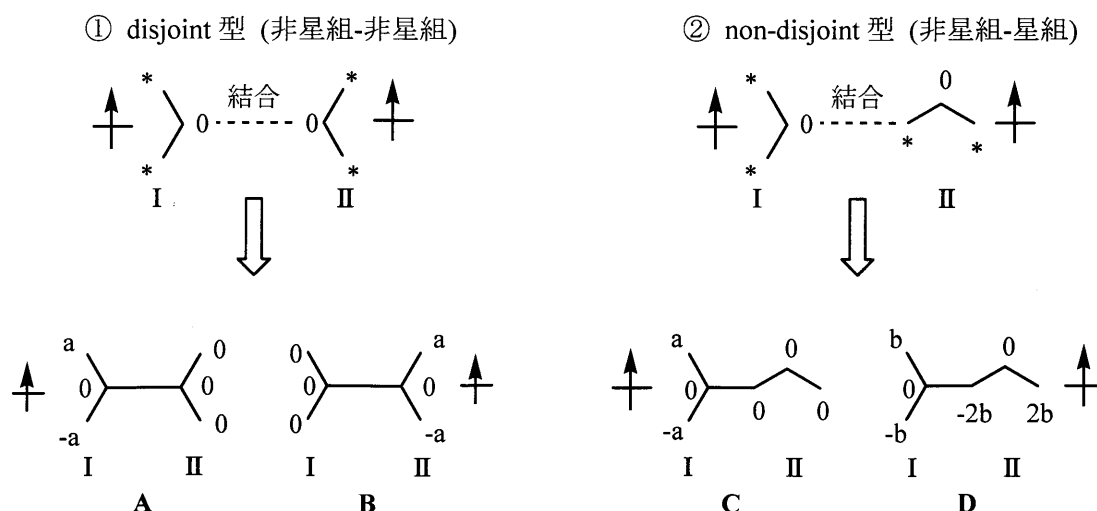


Figure 1-2. Disjoint 型と non-disjoint 型

Fig. 1-2 の①による二個の NBMO の結合では、非星組炭素同士で連結しているため、アリルラジカル (I) のスピン(a)が II に染み出していないことがわかる(A) (II では 0 になっている)。また II のスピンも I に染み出していないことがわかる(B)。しかし②による二個の NBMO の結合では、非星組炭素と星組炭素で連結しているため、I からスピン(a)は非星組炭素で連結しているため、II に染み出していないが(C)、星組炭素で連結している II のスピン(b)は I のスピンと相互作用していることがわかる(D)。従って、

②の繋ぎ方をした場合のみ磁性としての性質を持ち得る。

即ち、この連結手法を用いた時、高スピン有機分子の有機強磁性体への展開につながると考えられる。

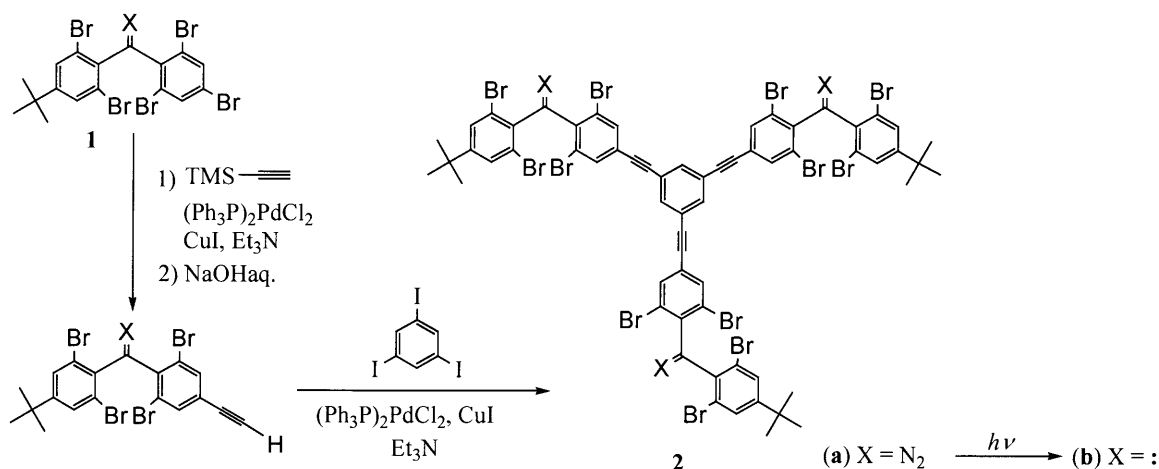
1-3 安定な三重項ジフェニルカルベンを用いたポリカルベンの構築

当研究室ではジフェニルカルベンにさまざまな保護基を導入することで安定な三重項カルベンの発生に成功し、それらを連結することで安定な高スピンポリカルベンの構築を目的とし、研究している。

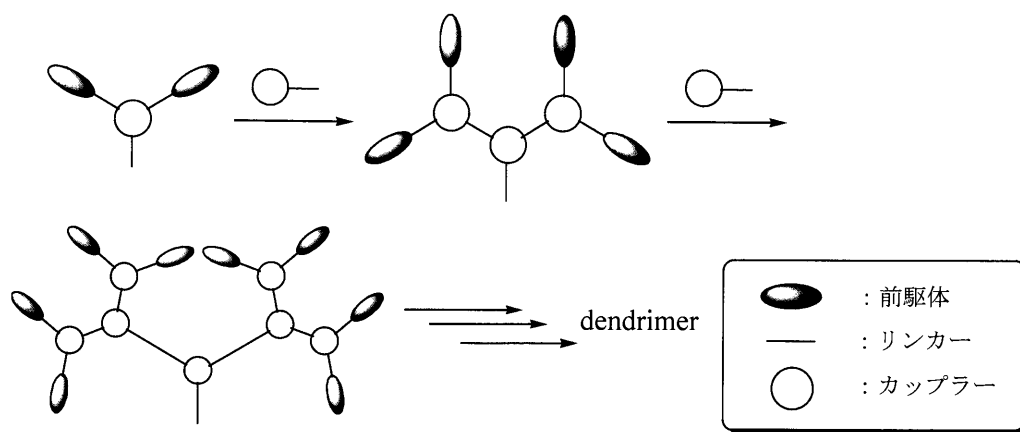
1998 年、服部らは通常のアゾ化合物の分解触媒として知られている金属触媒(パラジウム試薬)を用いた菌頭カップリングによって、アゾ官能基が分解することなくポリブロモジフェニルアゾメタン **1a** のパラ位にエチニル基を導入できることを見いだした⁵⁾。これまではアゾ基が分解すると考えられてきたにもかかわらず、このようなカップリング反応が可能となった理由としては、このジフェニルカルベンのカルベン中心を保護するために導入した *o*-位のブロモ基がカルベンの前駆体となるアゾ基も同じように保護しているためである。このように安定なアゾ化合物を用いることによってアゾ化合物を原料とした化学反応が可能となり、アゾ化合物にさらに化学修飾を施すことができることを示した。

この結果は従来の合成方法に代わる新しい合成戦略の開発を可能にした。即ち、安定なアゾ化合物を合成原料として使い、それを光発生後のカルベン同士が分子内で強磁性的に相互作用するような連結様式で連結した前駆体ポリ(アゾ)化合物を合成するというものである。実際に、服部は秒単位の寿命を持つ非常に安定なポリブロモジフェニルカルベン **1b** をスピン源とし、1,3,5-トリヨードベンゼンを二次元トポロジカルカップラーとして用いたトリス(アゾ)化合物 **2a** の合成に成功した。

Scheme 1-1



2a は、上に示すように金属触媒 (パラジウム試薬とヨウ化銅) を用いた菌頭カップリングを利用してパラ位にトリメチルシリルアセチレンを導入した後、塩基処理することによって TMS 基を除去してから、再び菌頭カップリングを利用して合成している。そしてこの **2a** を光分解することによって発生したトリカルベン **2b** は、二次元電子スピンニューテーション法 (2D-ESTN 法) によって予想通り七重項 ($S=3$) 基底状態を持ち、構成単位である **1b** と類似の熱安定性 (2-MTHF 中 140 K) を示すことを明らかにした⁶⁾。このようなアゾ化合物を出発原料とした段階的な合成は、さらに世代を増加させることによって立体保護基を有する dendritic 型ポリ(アゾ)化合物の合成も可能となった。



2004 年、前村らはさらに多くのジフェニルカルベンユニットを導入したデンドリマー型ポリカルベンを発生させ、その熱的安定性と基底状態多重度を調べた。基底多重度は高感度磁力測定装置 (Superconducting Quantum Interference Device、以下 SQUID と略す) によって求めた。 S の値が大きくなるに従って、2D-ESTN 法での解析は困難になると予想されるため、SQUID 測定は有効な手段である。この研究では世代増加による溶解性の低下を防ぐために、ジアゾ化合物のオルト位のブロモ基のうち 2 つをアルキル基 (メチル基) に置換したジフェニルジアゾメタン **3a** を構成単位とした⁷⁾。**3a** の光分解によって発生するカルベン **3b** は **1b** と同程度の安定性 (寿命、熱的安定性) を持ち、スピン源として有効であることが示された。この **3a** を構成単位としたトリス(ジアゾ)化合物 **4a** を **2a** と同手法により合成した。その光分解によって発生するトリカルベン **4b** の基底状態における多重度を検討した結果、 $S = 2.45$ と理論値 3 に近い値が得られ、**2b** と同様に基底七重項であることが示された。

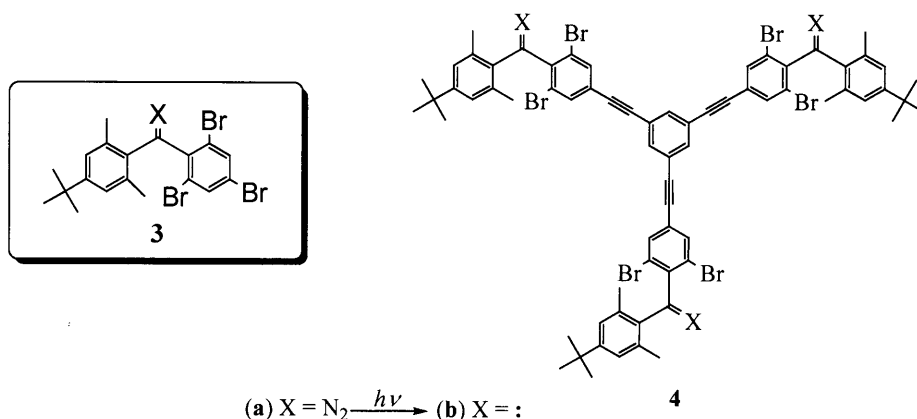
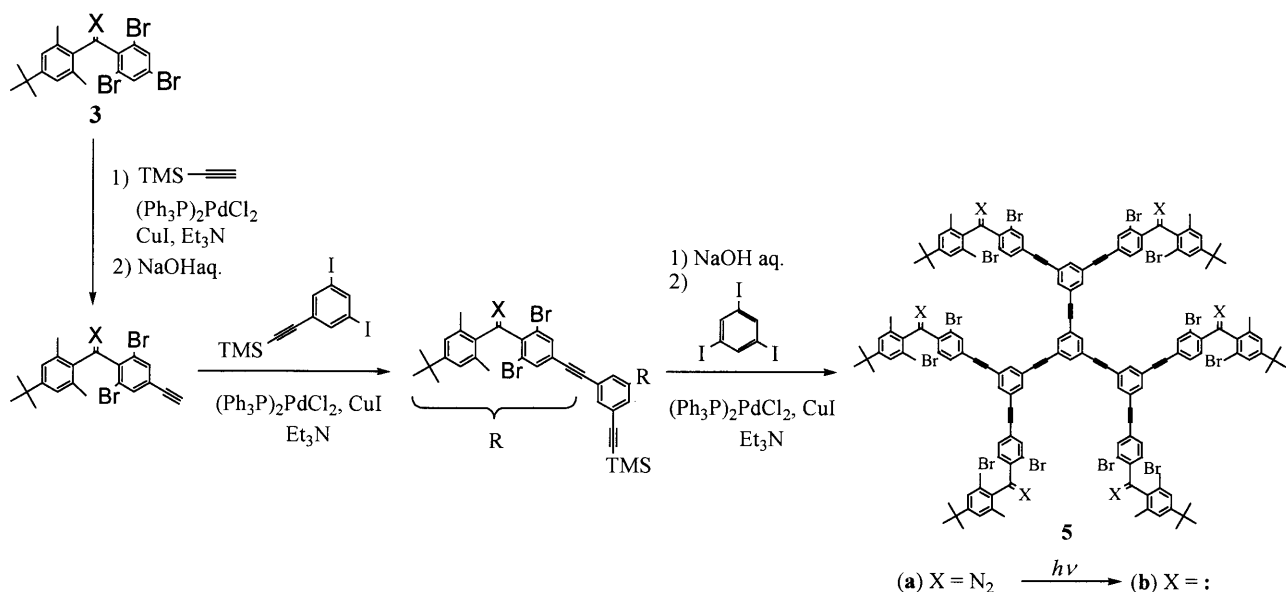


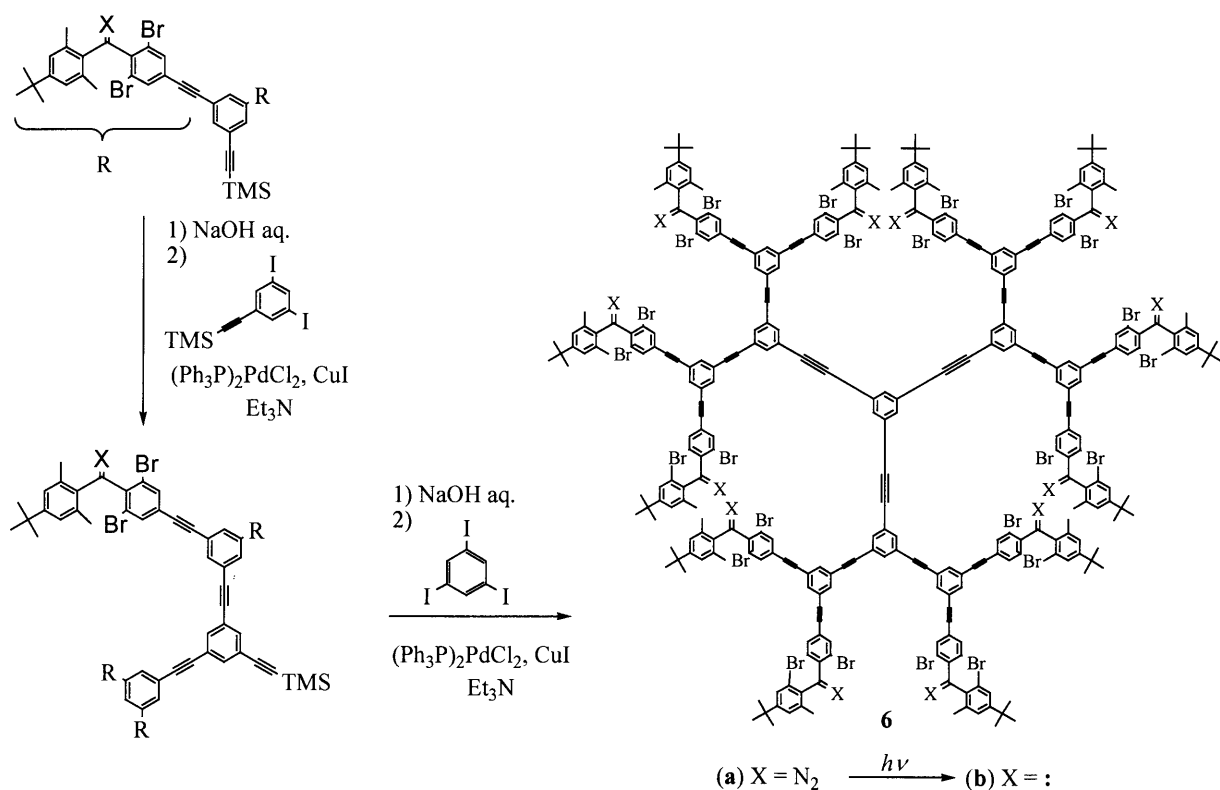
Figure 1-4. トリカルベン **4b**.

次にこの連結手法を用い、より高スピン種の発生を目指し、ヘキサキス(ジアゾ)化合物 **5a**、そしてドデカキス(ジアゾ)化合物 **6a** を合成した(Scheme 1-2, 1-3)。

Scheme 1-2



Scheme 1-3



これらの光分解によって発生するヘキサカルベン **5b**、そしてドデカカルベン **6b** の基底状態における多重度が検討された。その結果、**5b** では $S=1.62$ 、**6b** では $S=1.62$ という期待される理論値よりもはるかに小さい値が得られた。これは2つのカルベンユニット間での強磁性的相互作用のみが起こっていることを示す値である。この結果から、世代増加による分子内での磁氣的相互作用の欠落という欠点が見られた。

これは、カルベンユニットの連結様式の問題である。ここで再び星組原子を赤点で示したトリカルベンのモデル構造 **4b'** を Fig.1-5 に示す。**4b'** は 1-2 で述べた Ovchinnikov 則、価電子結合法(VB 法)では上向きのスピンが残りスピン多重度の理論値は $S=3$ となる。実際 **4b** では理論値より若干小さいものの、理論値に近い値 ($S=2.45$) が得られている。

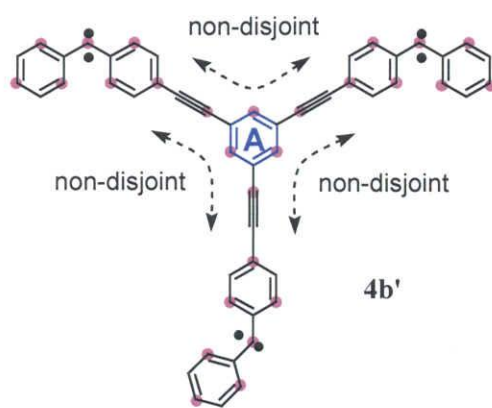


Figure 1-5. トリカルベン $4b'$ におけるスピン相互作用.

次にヘキサカルベンのモデル構造 $5b'$ を Fig.1-6 に示す。Ovchinnikov 則では $S=6$ と予想されるが実際は $S<2$ であった。これは非結合分子軌道 (NBMO) の重なりについての法則 (Borden 則) によって説明できる。Borden と Davidson はビラジカルについて 2 つの NBMO が disjoint のとき、すなわち NBMO がある特定の原子に共有されないように選ぶときには、基底状態は一重項になるという規則を見出した⁸⁾。つまり、2 つのモノラジカルユニットが非星組炭素で連結されていると見なせる場合、NBMO の重なりが起こりにくいと指摘している。これは個々のカルベンユニットの電子スピンのリンカーの特定の原子軌道に同時に存在しなければスピン間の相互作用が起こらないということを示している。この点トリカルベン $4b$ はカップラー A までカルベンのスピンの広がっているため、星組炭素の位置でスピンの重なりが生じる non-disjoint 型の連結様式となり、強磁性的相互作用が起こる (Fig.1-5)。一方、 $5b'$ は $4b'$ と同様にカップラー A や C までは直接結合したカルベンのスピンの広がりが生じる。しかし、A、C と B は、非星組炭素で連結されているので disjoint 型連結となり、スピン間相互作用は起こりにくくなると考えられる (Fig. 1-6)。以上のことから、ヘキサカルベン $5b$ では dendrimer 最末端のカップラー (A, C) を通じジカルベンのみでスピン間相互作用が生じていると判断される。このことはヘキサカルベン $5b$ のスピン多重度の実測値が $S=1.62$ とヘキサカルベンの理論値 $S=6$ よりも、むしろジカルベンの理論値 $S=2$ に近い値をとるという事実を説明している。また同様の理由でドデカカルベン $6b$ の小さいスピン多重度の値も説明できる。従って全てのカルベンユニットを強磁性的に相互作用させるためには non-disjoint 連結したポリカルベンの分子設計を行う必要がある。

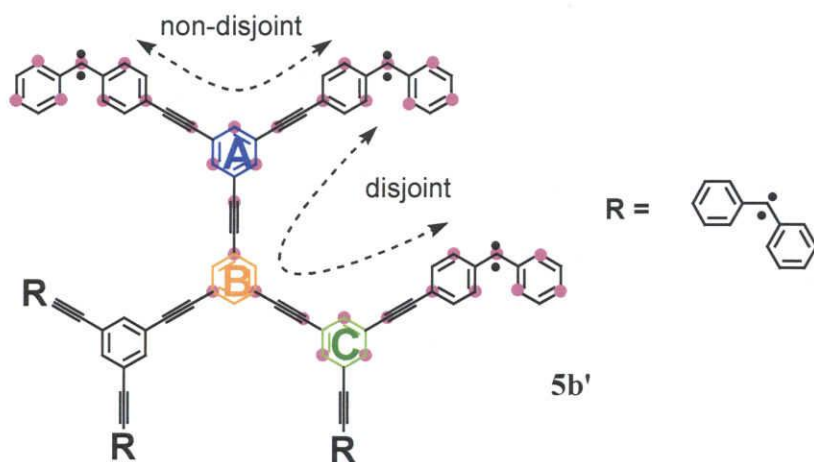


Figure 1-6. ヘキサカルベン $5b'$ におけるスピン相互作用.

1-4 リンカーへのカルベンユニットの導入

2005 年、神谷らは世代数が増加してもスピン量子数が増加しないという問題を解決する一つの方法として、リンカーにカルベンユニットを導入する方法を開発した。

この連結手法は Fig.1-7 に示すように、カップラーである **A**, **B** の間にカルベンユニットを導入することで、原子価結合法に基づく Ovchinnikov 則から基底多重項状態となり、また Borden 則から、リンカーにカルベンユニットのスピンがリンカー **A**, **B** まで広がり、disjoint 連結を non-disjoint 連結に変えることが可能となった。

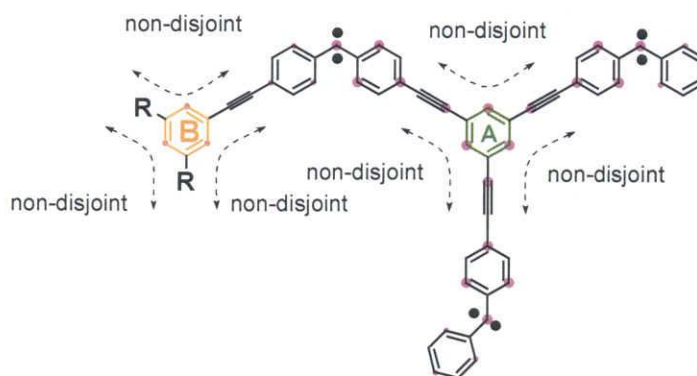


Figure 1-7. スピン相互作用

この手法を用い、リンカーにジアゾユニット **7a** を導入したペンタキス(ジアゾ)化合物 **8a** を合成し、その光分解によって発生するペンタカルベン **8b** の熱的安定性と基底多重度を検討した⁹⁾ (Fig. 1-8)。

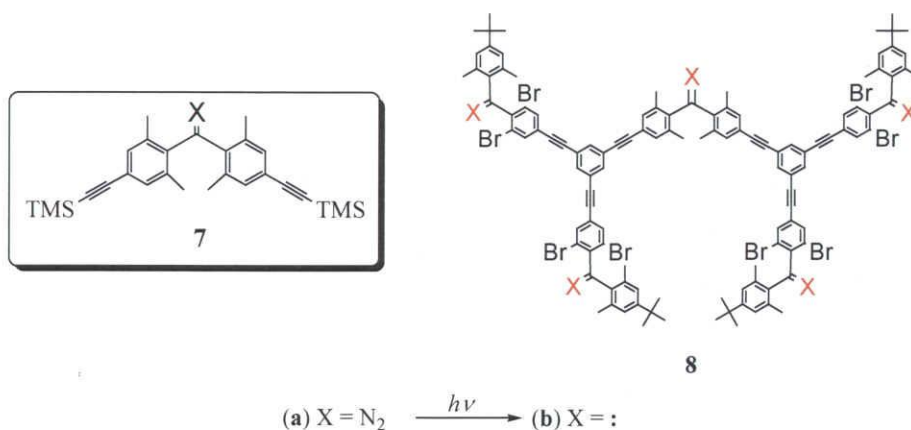


Figure 1-8. ペンタカルベン **8b**.

その結果、**8b** では構成単位であるカルベン **1b**, **7b** と同程度の熱的安定性を持ち、連結による安定性の変化がないことがわかった。また磁化率測定により $S = 4.43$ と理論値 5 に近い値が得られ、基底 11 重項種であることが示された。以上のことから、リンカーにカルベンユニットを導入する連結方法は高スピン有機分子を構築する上で有用であることがわかった。そこで、より高スピン種の発生を目指し、ジアゾユニットを 9 個有するノナキス(ジアゾ)化合物 **9a**、21 個有するヘニコサキス(ジアゾ)化合物 **10a** を合成し、その光分解によって発生するノナカルベン **9b**、ヘニコサカルベン **10b** の基底状態多重度を検討した¹⁰⁾ (Fig. 1-9)。

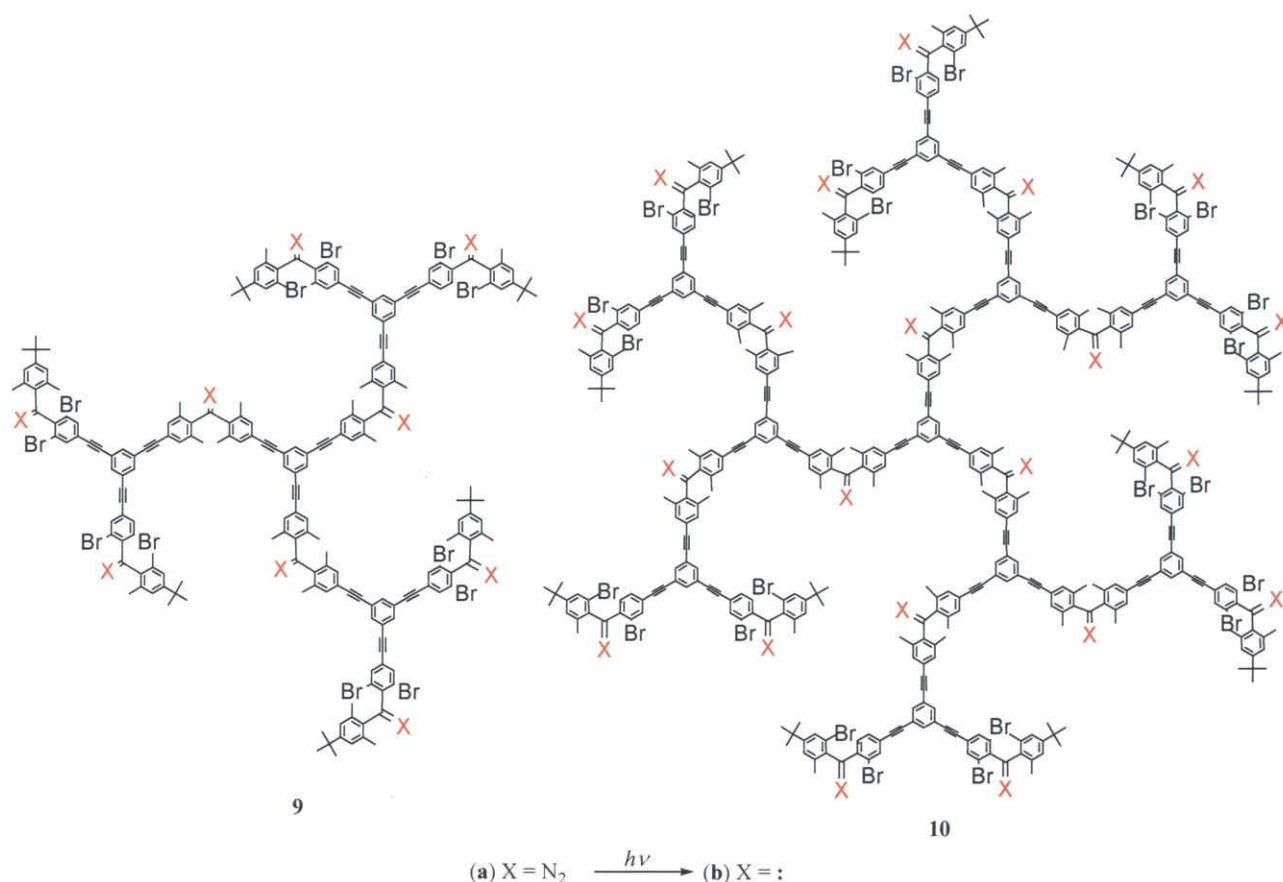


Figure 1-9. ノナカルベン **9b** とヘニコサカルベン **10b**.

その結果、**9b** では $S = 6.57$ (理論値 9)、**10b** では $S = 14.69$ (理論値 21) が得られ、カルベンユニットが強磁性的の相互作用していることが示された。以上のことから、リンカーへのカルベンユニットの導入は高スピントカルベンを構築する上で非常に有効であることがわかった。

1-5 カップラーへのカルベンユニットの導入

世代数が増加してもスピン量子数が増加しないという問題を解決する二つ目の方法として、カップラーであるフェニル基に直接カルベンユニットを導入することで、カルベンユニットを non-disjoint 連結する手法が考えられる。

この連結手法は Fig. 1-10 に示すように、カップラーである **A** に直接カルベンユニットを導入することで、原子価結合法に基づく Ovchinnikov 則から基底多重項状態となり、また Borden 則から、それぞれのカルベンユニットのスピンがカップラー **A** 上で重なり、disjoint 連結を non-disjoint 連結に変えることが可能となった。また、これまでの連結はカルベン炭素上のスピンが 3 つのフェニレンエチニレン基を介していたが、この方法では二つのフェニレン基と一つのエチニレン基を介するだけになるので、カルベンユニットをカップラーに直接導入することで、カルベン間距離が短縮され、スピン相互作用が強くなると考えられる。

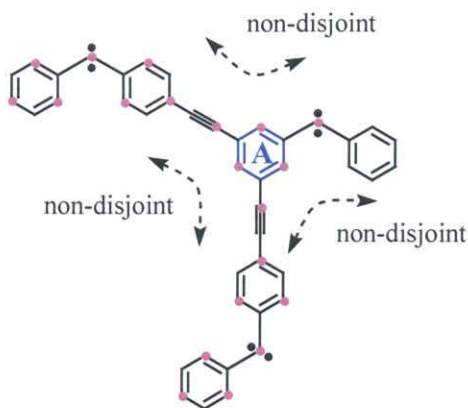
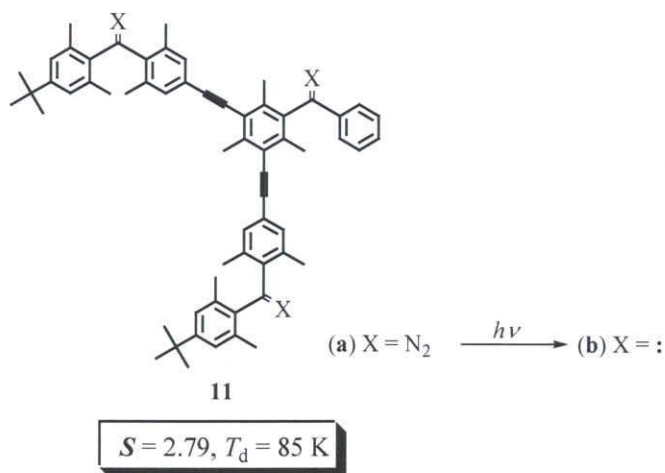


Figure 1-10. モデル化合物.

そこで私は菌頭カップリング反応を利用し、*m*-位にエチニレン基を二つ有するジフェニルジアゾメタンと *p*-位に *tert*-ブチル基を有するジフェニルジアゾメタンを連結させたトリス(ジアゾ)化合物 **11a** を合成し、その光分解によってトリカルベン **11b** の発生に成功した¹¹⁾ (Fig. 1-11)。

Figure 1-11. トリカルベン **11b**.

SQUID を用いてこのトリカルベン **11b** の基底状態における多重度を検討したところ、 $S = 2.79$ と理論値 3 に近い値が得られ、基底七重項種であることが示された。

以前検討したトリカルベン **2b** は基底七重項種であったがそのスピン多重度は $S = 2.45$ と理論値 $S = 3$ より若干小さい値であった。これは三つのカルベンユニットとカップラーであるフェニル基をエチニレン基で連結しているため、カルベン間距離が遠くなり、スピン間相互作用が多少小さくなったと考えられる。しかしトリカルベン **11b** ではカップラーにカルベンユニットを導入したことでカルベン間距離が短くなり、スピン間相互作用が強く、トリカルベン **2b** より高いスピン多重度が得られたと考えられる。

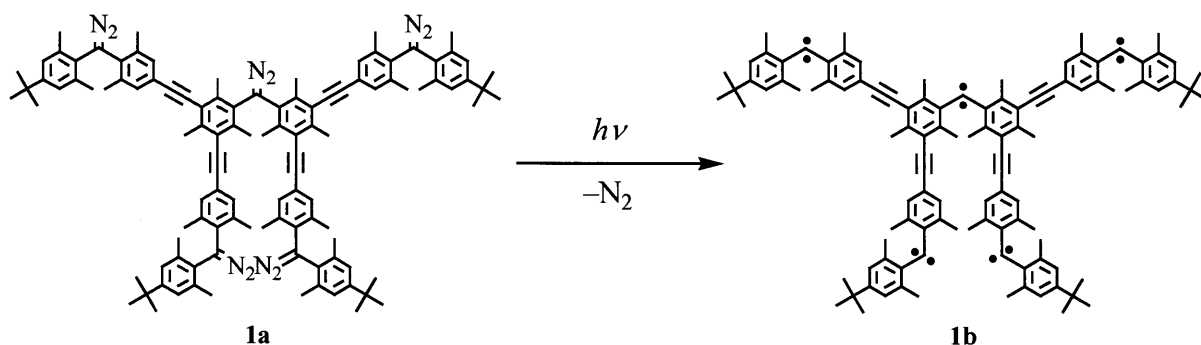
以上の点から、カップラーへのカルベンユニットの導入は高スピンポリカルベンを実現するのに有効である。しかし **11b** は中央のカルベンの置換基の片側が保護基のないフェニル基であるため、熱的安定性で非常に低く、85 K で消失してしまった。安定な高スピン有機分子を構築するために、全てのカルベンユニットに保護基を導入する必要がある。

1-6 本研究の目的

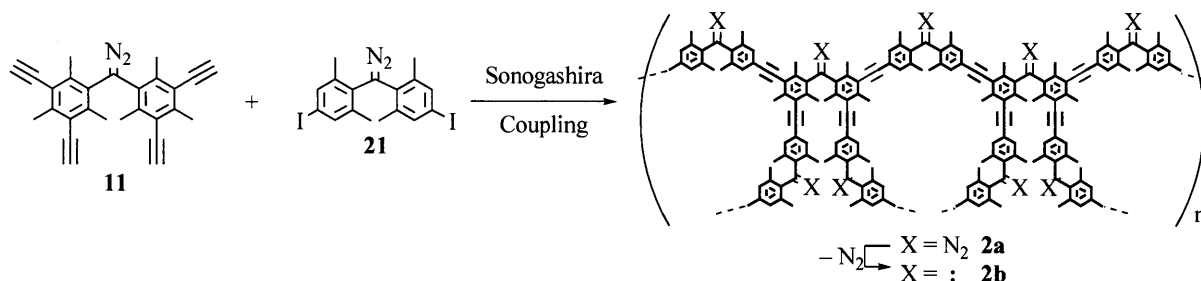
1-5 で述べたように以前行ったトリカルベン **11b** の研究では、3 つのカルベンユニットを non-disjoint 連結することで強磁性的に相互作用するということが示されたが、熱的安定性の検討を行ったところ、

85 K で消失してしまうことがわかった。

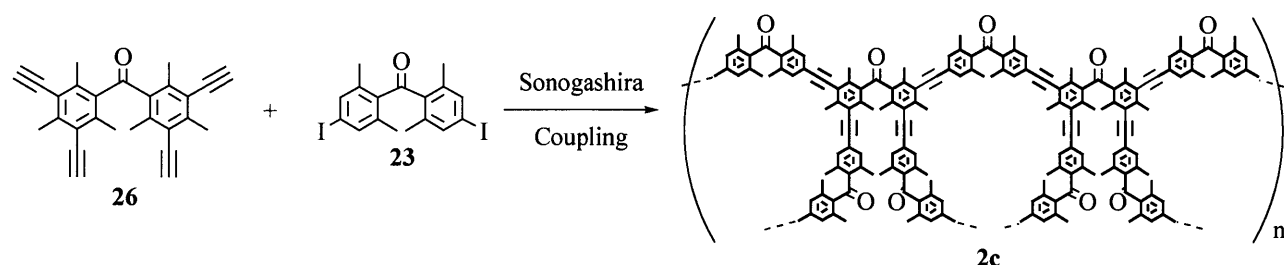
本研究ではこのアプローチを用い、安定で、さらなる高スピン種の発生を目指し、すべてのカルベンユニットに保護基を導入し、カルベンユニットを五つ連結したペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** を合成し、その光分解によって発生するペンタカルベン **1b** の特性化と磁氣的性質について検討を行った。**1b** はすべてのカルベンユニットに保護基として4つのメチル基を導入したことから、熱的安定性が向上すると考えられる。またこの骨格は原子価結合法による Ovchinnikov 則からは基底多重項種となり、分子軌道法に基づく Borden 則から各々のカルベンユニットの NBMO が重なる non-disjoint 連結となっているので、ユニット間の強磁性的相互作用が期待できる。



また、より高スピン種の発生を目指し、ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** を合成し、その光分解によって発生するポリカルベン **2b** の特性化と磁氣的性質について検討を行った。**2a** の構成単位として用いたジアゾ化合物 **11**, **21** は保護基としてメチル基を4つ有することから、**2b** の熱的安定性は **1b** と同程度と考えられる。また、各々のカルベンユニットの NBMO が重なる non-disjoint 連結となっていることから、ユニット間の強磁性的相互作用が期待できる。



ここで、ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** は立体保護基により安定であるとはいえ質量分析に耐えうるほど安定ではない。そのため、質量分析による分子量決定ができない。そこでジアゾ基をカルボニル基に変えたケトン体 **26** と **23** をポリ(ジアゾ)化合物 **2a** と同条件で菌頭カップリング反応により連結し、同様の構造を持つと予想される対応するポリ(ケトン)化合物 **2c** を合成も行った。そして飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF-MASS) より分子量決定を試みた。質量分析により求められたポリ(ケトン)化合物 **2c** の分子量と GPC 保持時間との相関を求め、その標準曲線と GPC 保持時間からポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の分子量を決定した。



第 2 章

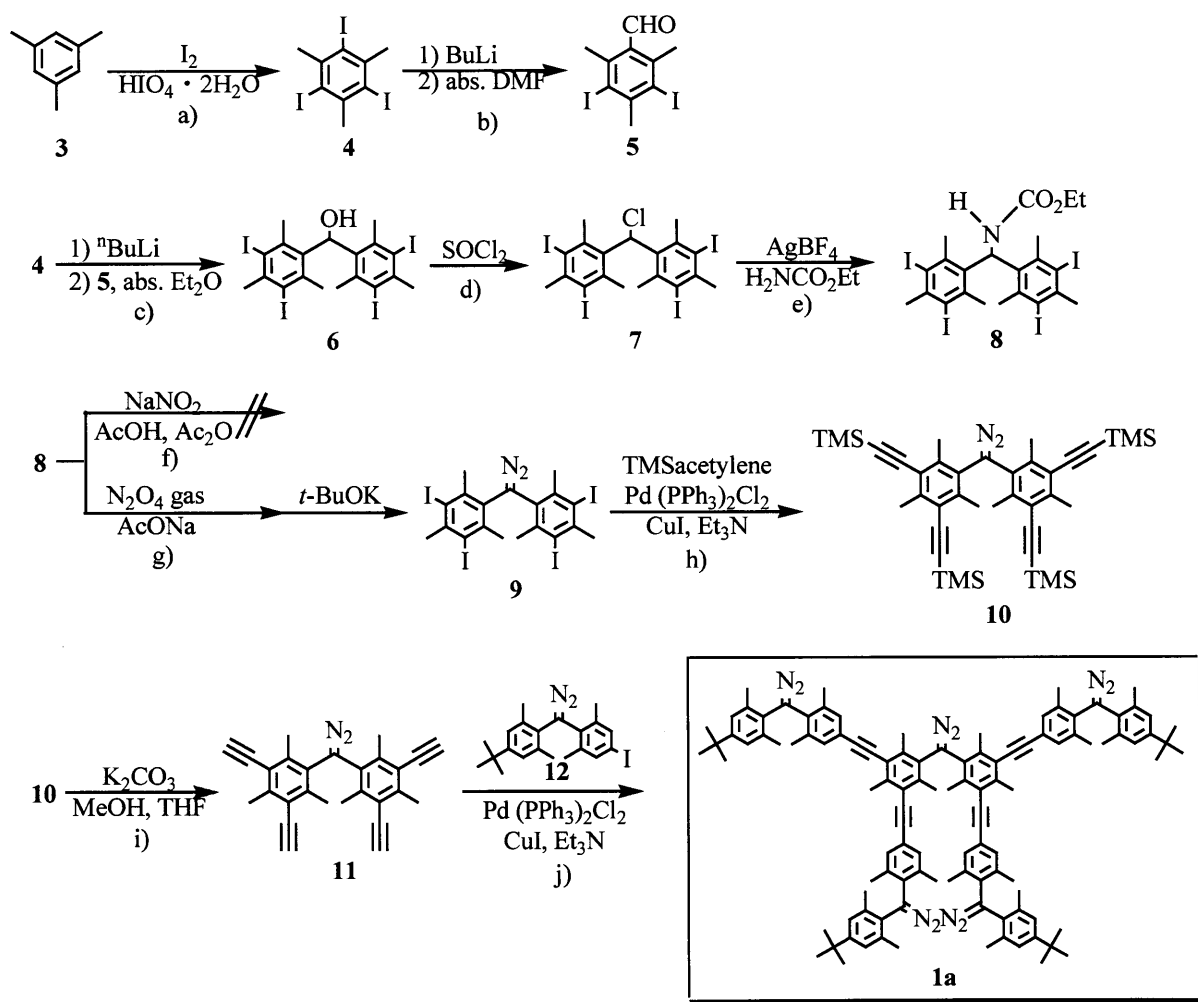
結果と考察

2-1 ペンタカルベン 1b の発生と特性化

2-1-1 ペンタキス(ジアゾ)化合物 1a の合成

ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** は Scheme 2-1 に従って合成した。即ち、メシチレンをトリヨード化し、2,4,6-トリヨードメシチレン (**4**) とし、1 個のヨード基をホルミル化することで 3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド (**5**) を合成した。**4** と **5** をカップリングすることでビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール (**6**) とし、クロロ化、カルバメート化、ニトロソ化、ジアゾ化しビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (**9**) を合成した。菌頭カップリング反応を用いてビス(3,5-ジトリメチルシリルエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (**10**) とし、トリメチルシリル基を脱保護し、別途合成した(4-*tert*-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (**12**) とカップリングすることでペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** を合成した。

Scheme 2-1



以下に各段階の実験の要点について詳細に述べる。

a) 2,4,6-トリヨードメシチレン (4) の合成¹²⁾

4 はメシチレン (3) をヨウ素、過ヨウ素酸二水和物と反応させることにより合成した。この反応は 70 °C で還流させながら攪拌した。攪拌後、処理する前に ¹H NMR によって反応が終了していることを確認してから処理をした。精製はエタノールによる洗浄を行った。処理後の粗生成物にエタノールを加え、ヒートガンで熱をかけると粗生成物に含まれるヨウ素がエタノールに溶け、生成物が固体として沈殿した。これをろ過することで目的の 4 が白色粉末固体として得られた。¹H NMR より、3.01 ppm にメチル基のピークが観測されたことから同定した。

b) 3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド (5) の合成

5 は 4 を BuLi によりモノリチオ化し、無水 *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を加えることにより合成した。この実験は無水実験であり、特に BuLi は吸湿性が高く、水と反応すると発火する危険があるので、使用するシリンジをよく乾燥し水分を完全に飛ばす必要がある。また BuLi が空気に触れないよう注意する。使用後のシリンジは EtOH でクエンチする。精製はカラムクロマトグラフィーを行った。目的の 5 は白色固体として得られた。¹H NMR より、ホルミル基のピークが 10.35 ppm に観測され、メチル基のプロトンピークも観測されたことから同定した。

c) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール (6) の合成

6 は 4 を BuLi によりモノリチオ化し、5 とのカップリングにより合成した。この実験は無水実験であり、特に BuLi は吸湿性が高く、水と反応すると発火する危険があるので、使用するシリンジをよく乾燥し水分を完全に飛ばす必要がある。また BuLi が空気に触れないよう注意する。使用後のシリンジは EtOH でクエンチする。精製はヘキサンによる洗浄を行った。6 は各種溶媒(ヘキサン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、クロロホルム)に対する溶解性が悪く、カラムクロマトグラフィー等による精製ができなかった。4, 5, 6 の各種溶媒への溶解性を調べたところ、6 はヘキサンに溶けにくいことがわかった。そこで粗生成物にヘキサンを加え、桐山ロートを用いてろ過する。このろ物を乾燥し、¹H NMR により、原料ピークの消失を確認した。目的の 6 は白色固体として得られた。¹H NMR より、ヒドロキシル基、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

d) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)クロロメタン (7) の合成

7 は 6 に塩化チオニルを加えてクロロ化することで合成した。塩化チオニルは強い酸性であるので、溶媒留去の時は酸用エバポレーターを用いる。目的の 7 は黄色固体として得られた。¹H NMR より、低磁場にメチンプロトンのピークがシフトしたことで、ヒドロキシル基のプロトンピークの消失が観測されたことから同定した。

e) エチル *N*-ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メチルカルバメート (8) の合成

8 は 7 とホウフッ化銀とウレタンを反応させることにより合成した。ホウフッ化銀は吸湿性が高く、また光によって黒変してしまうため、皮膚に付くと皮膚が黒くなる。そのため手袋を用い、手早く操作を行う必要がある。目的の 8 は茶色固体として得られた。¹H NMR より、メチンプロトン、NH、エチル基、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

f) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (9) の合成

9 の合成はまず、酸性条件下、亜硝酸ナトリウムと 8 を反応させニトロソ化を行った。しかしこの方法では反応は進行せず、原料である 8 が回収された。そこで別の手法として四酸化二窒素ガスから発生する二酸化窒素と 8 を反応させることによってニトロソ化を行った。

g) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (9) の合成

9 はまず、四酸化二窒素ガスから発生する二酸化窒素と 8 を反応させることによってカルバメートのニトロソ化を行った。四酸化二窒素は有毒であるため、反応は必ずドラフトで行い、尿素トラップを備える必要がある。また、分液操作に移る際に四酸化二窒素ガスが発生するのを防ぐために氷水に注ぎ、炭酸ナトリウム水溶液を塩基性になるまで加えた。

次にニトロソ化合物をカリウム *tert*-ブトキシドで塩基処理することによって 9 を合成した。この反応は酸素が存在すると目的のジアゾメタンの収率が減少するため、系内をアルゴン置換する必要がある。カリウム *tert*-ブトキシドは吸湿性があるため、素早く加えその都度脱気、アルゴン置換することが好ましい。またカリウム *tert*-ブトキシドを加える際は、反応フラスコを塩氷で十分冷却する必要がある。得られた粗生成物は低温カラム精製、GPC 精製した。目的の 9 は赤色固体として得られた。IR スペクトルで 2049 cm^{-1} に $\text{C}=\text{N}_2$ に基づく吸収が現れ、 $^1\text{H NMR}$ よりメチンプロトンとエチル基のシグナルが消失し、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

h) ビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル]ジアゾメタン (10) の合成

10 は 9 をパラジウム触媒存在下、トリメチルシリルアセチレンと菌頭カップリングすることにより合成した。この反応は無水実験であり、特にヨウ化銅は吸湿性が高いため、手早く操作を行う必要がある。得られた赤色固体は GPC 精製した。目的の 10 は赤色固体として得られた。IR スペクトルより 2047 cm^{-1} に $\text{C}=\text{N}_2$ と 2146 cm^{-1} に $\text{C}\equiv\text{C}$ に基づく吸収が現れ、 $^1\text{H NMR}$ よりトリメチルシリル基、メチル基のプロトンが観測されたことより同定した。

i) ビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (11) の合成

11 は 10 を塩基処理することにより合成した。得られた赤色固体は GPC 精製した。目的の 11 は赤色固体として得られた。 $^1\text{H NMR}$ より、トリメチルシリル基のシグナルが消失し、アセチレン末端のプロトンが観測され、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。11 は不安定であるので GPC 精製後すぐに次の反応に使用した。

j) ペンタキス(ジアゾ)化合物 1a の合成

1a は 11 をパラジウム触媒存在下、(4-*tert*-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (12) と菌頭カップリングすることにより合成した。この反応は無水実験であり、特にヨウ化銅は吸湿性が高いため、手早く操作を行う必要がある。得られた赤色固体は GPC 精製した。目的の 1a は赤色固体として得られた。 $^1\text{H NMR}$ よりメチル基および *tert*-ブチル基の積分値より同定した。

2-1-2 ペンタカルベン 1b の特性化

低温マトリックス中で光分解し、発生する化学種について、(1) ESR スペクトル測定によって磁氣的相互作用と熱的安定性を検討し、(2) UV/vis スペクトル測定によって熱的安定性を検討し、(3) SQUID 測定を用いてその基底状態のスピン多重度を磁場変化に対する磁化率測定の結果を検討した。

2-1-2-1 ESR スペクトル測定によるペンタカルベン 1b の直接観測

温度可変による ESR 測定は Fig. 2-1 に示すようにメタルデュワー内の液体窒素を、トランスファーチューブを通して試料のセットされている VT アダプタに送り試料を冷却するものであり、温度コントローラ(ES-CT470)を用いて温度をコントロールすることができる。測定方法としては、ジアゾ化合物の 2-MTHF 溶液を、窒素置換した直径 5 mm の石英 ESR 管に入れ、真空ライン (Fig. 2-2) で凍結脱気し、密封した。これをキャビティ内にセットし、77 K まで冷却して試料溶液をガラス状に凍結させた。光照射前に一度 ESR スペクトルを測定し、シグナルがないことを確認した。その後、照射窓から試料部にパイレックスフィルター (300 nm 以上の光を透過) を取り付けたワコム製作所製キセノンランプ XD5018 によって照射し、ESR スペクトルを測定した。さらに照射による ESR のシグナル強度の変化が無くなるまで照射した後、スペクトル測定を繰り返した。続いて昇温を行い、その温度で 5 分放置して、再び 77 K まで冷却してからスペクトルの測定を行った。この操作を繰り返すことによってカルベンの熱的挙動を求めた。

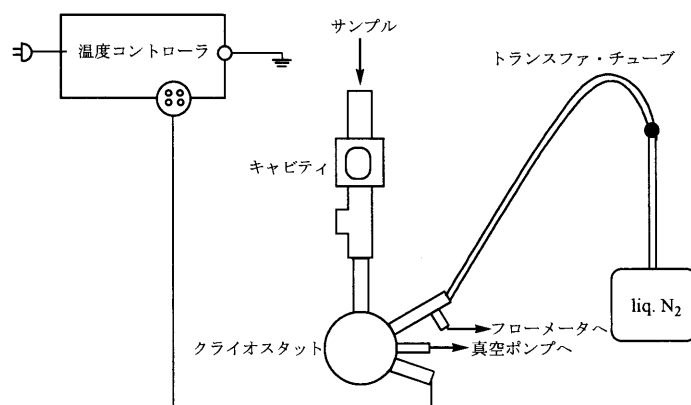


Figure 2-1. ESR スペクトル測定.

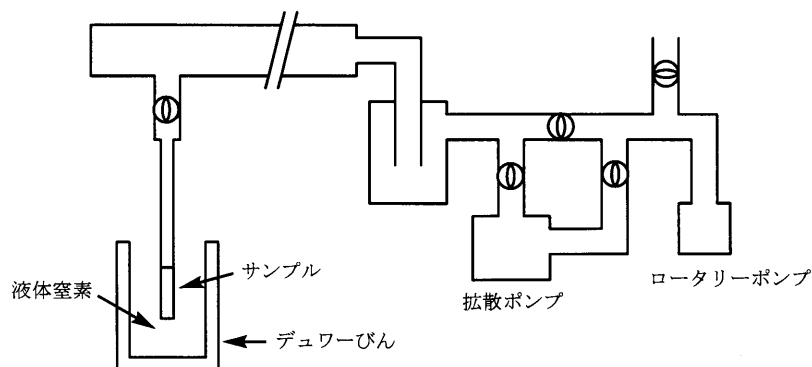


Figure 2-2. 真空ライン.

ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の 2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)溶液(1.0×10^{-3} M)を真空冷凍脱気した後 77 K に冷却し、2-MTHF がガラス状になったところで 300 nm 以上の光を照射し、ESR スペクトル測定を行い磁氣的相互作用について検討した。また、昇温に伴う ESR シグナルの変化を追跡することによってカルベンの熱的安定性についても検討した。

得られたスペクトルを Fig. 2-3 に示す。照射後、三重項カルベンのシグナルとは異なるブロードなシグナルが 330 mT 付近に観測された。ここで、高スピン状態の化学種はスピンの数が増えるほど 330 mT 付近にブロードのシグナルとなって現れることが知られていることから、この場合も高スピン種のシグナルが観測されたと考えられる。そこでこのシグナルを、光照射で発生したカルベンが磁氣的相互作用したペンタカルベン **1b** に由来するものと帰属した。

次に、マトリックスを昇温して ESR スペクトルを測定し、ペンタカルベン **1b** の熱的安定性を検討した。マトリックスとして用いた 2-MTHF は 77 K で 3.7×10^{20} P、101.5 K で 10^6 P、105.5 K で 10^3 P の粘度があり、温度変化で急激に粘度が変化する、比較的低温で緩むマトリックスである。マトリックスを所定の温度まで昇温し、その温度で 5 分間放置した後、再びマトリックスを 77 K まで冷却し、スペクトル測定を行った。マトリックスを 77 K まで冷却するのは、熱励起の影響をなくするためである。マトリックスを徐々に昇温していくと 90 K でこの吸収はシャープになった。この吸収の変化は昇温によってマトリックスが緩み、分子がより安定な幾何構造に変化したことに起因すると考えられる。この時のシグナルのピーク幅(Hpp)は 10 mT であった。さらにマトリックスを徐々に昇温していくとシグナルは 110 K で大きく減少し、140 K で完全に消失した。

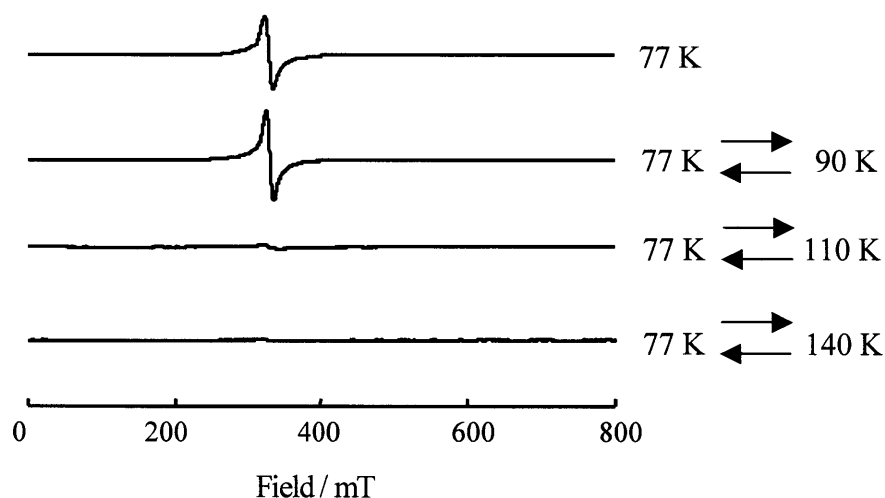


Figure 2-3. 2-MTHF 中 77 K での **1a** の光分解によって得られた ESR スペクトル。
77 K 及び 90, 110, 140 K へ昇温後の ESR スペクトル。

2-1-2-2 UV/vis スペクトル測定によるペンタカルベン **1b** の直接観測

ジアゾ化合物の 2-MTHF 溶液を、窒素置換した測定光路長 1 mm の石英照射管に 0.15 ml 入れ、真空ラインによる真空凍結脱気 (5 回) を行った。これをオックスフォード社製クライオスタット (DN1704) に取り付け (Fig. 2-4)、液体窒素を入れて照射管の外部を冷却することにより試料溶液を 77 K でガラス状に凍結させ、1 時間この温度で放置した。ここで紫外可視 (UV/vis) 分光計を用いてジアゾ化合物の UV/vis スペクトルを測定した。次にクライオスタット窓(外窓: 石英、

内窓：石英)に、パイレックスフィルターを取り付けたワコム製作所製キセノンランプ XD5018 により最初は 10 秒ほど照射し、UV/vis スペクトルを測定し、照射前の吸収スペクトルと比較検討した。さらに照射によるスペクトルの変化が無くなるまで照射、スペクトル測定を繰り返した。続いて、クライオスタットにオックスフォード社製の温度コントローラ(ITC4)を取り付け、77 K から少しずつ温度を上げ、その温度で 15 分間放置し、UV/vis スペクトルを測定した。この操作を 300 K まで繰り返し、再び 77 K に冷却し、スペクトルを測定した。

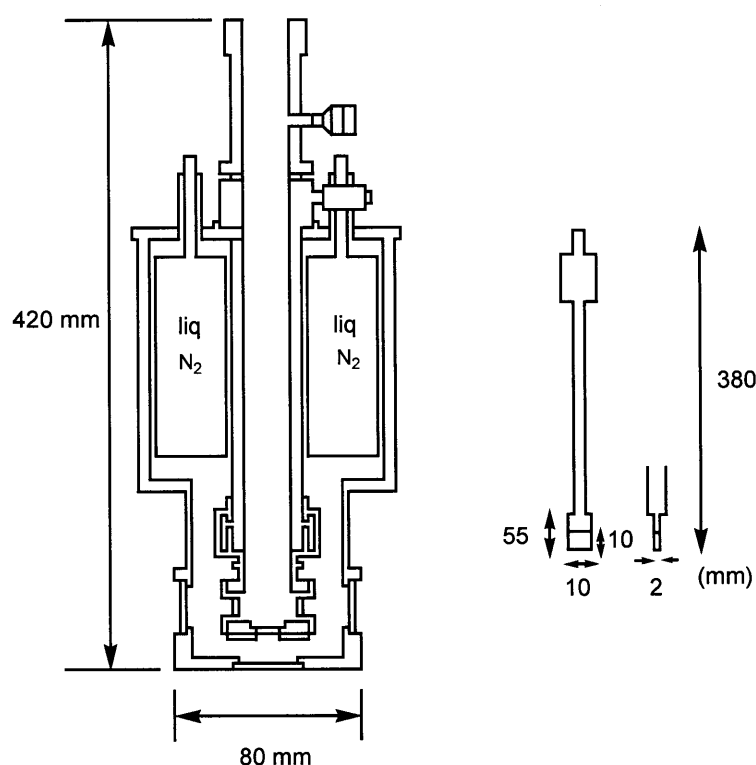


Figure 2-4. オックスフォード社製クライオスタットとパイレックスフィルター.

ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の 2-MTHF 溶液 (3.3×10^{-5} M) を真空凍結脱気したあと、77 K に冷却し、2-MTHF がガラス状になったところで 300 nm 以上の光を照射し、UV/vis スペクトル測定を行った。

照射前後及び昇温後に得られたスペクトルを Fig. 2-5 に示す。照射後、347 nm のペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** による吸収の消失とともに新たに 393 nm に吸収が観測された。同条件下、ESR スペクトルにおいてペンタカルベン **1b** が観測されていることから、この吸収を **1b** によるものと帰属した。その後マトリックスを徐々に昇温していくと 90 K で 393 nm の吸収の吸光度が増大した。この吸収の変化は昇温によってマトリックスが緩み、分子がより安定な幾何構造に変化したことに起因すると考えられる。その後、更に昇温していくとカルベンに由来する吸収は 110 K で大きく減少し、140 K でほぼ完全に消失した。消失温度は ESR 測定と同じであった。

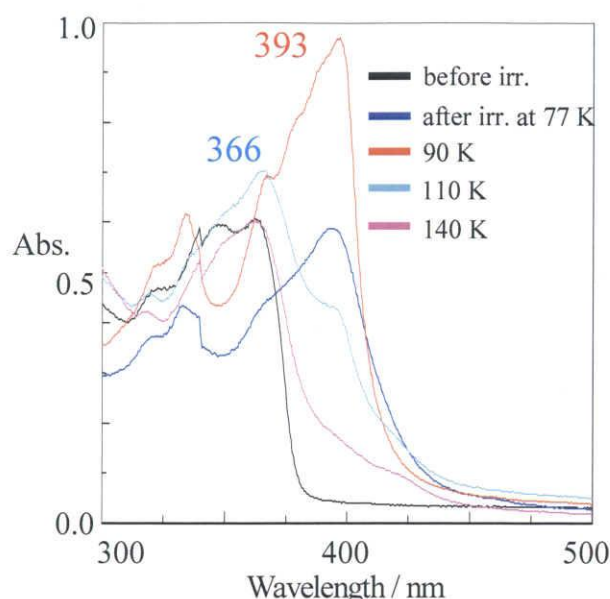


Figure 2-5. 2-MTHF 中 77 K での **1a** の光分解によって得られた UV/vis スペクトル。
照射前(黒)、照射後(青)、90 K (赤)、110 K (水色)、140 K (ピンク)。

2-1-2-3 ペンタカルベン **1b** の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定

剛体溶媒中での磁化測定の様式図を Fig. 2-6 に示した。極低温下で剛体溶媒となる 2-MTHF 溶液を用いて測定を行った。図に示すように、照射後の磁化から光照射前を差し引くこと ($M_A - M_B$) で発生したカルベンの磁化を求めることができる。

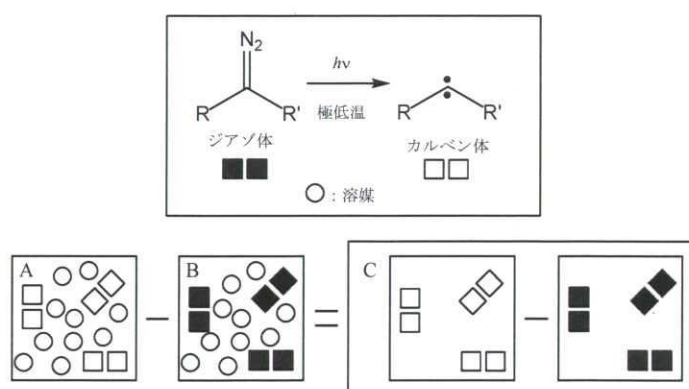


Figure 2-6. 磁化測定の様式図。

ジアゾ化合物の 2-MTHF 溶液を、市販の薬用カプセル(5 号)にシリンジで 100 μ l 入れ、SQUID 測定用のロッドの先のストローの中に固定した。その後、ロッド(約 130 cm)を機械に固定し磁場をかけていない状態でプローブ内にサンプルロッドを挿入した(Fig. 2-7)。試料が検出コイルを通過することで磁化測定ができる。試料挿入後、温度 5 K、磁場(約 5000 G)をかけ、試料の位置あわせをした。

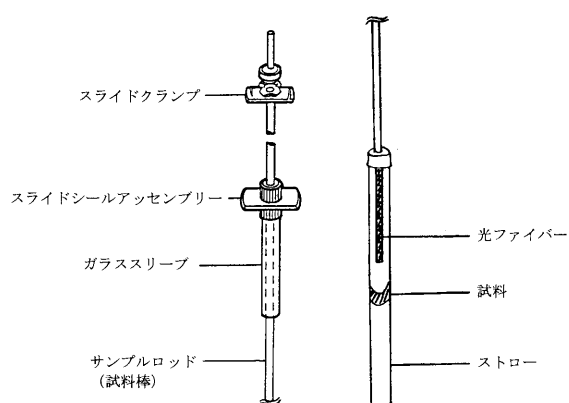


Figure 2-7. 磁化測定システム試料保持用アッセンブリー.

最初の測定は、照射をしていない状態でのブランク測定を行い、続いて Ar イオンレーザー(488 nm)を用い、光ファイバーを通してサンプルを光分解し、磁化が飽和したら照射をやめ再び測定を行った (Fig. 2-8)。測定磁場はなるべく高い磁場(0-50000 G)まで行い、磁場を上昇させる(約 500-2000 G)ごとに 30 秒間放置し磁化を測定した。磁化測定システム機能別制御ダイヤグラムを Fig. 2-9 に示す。

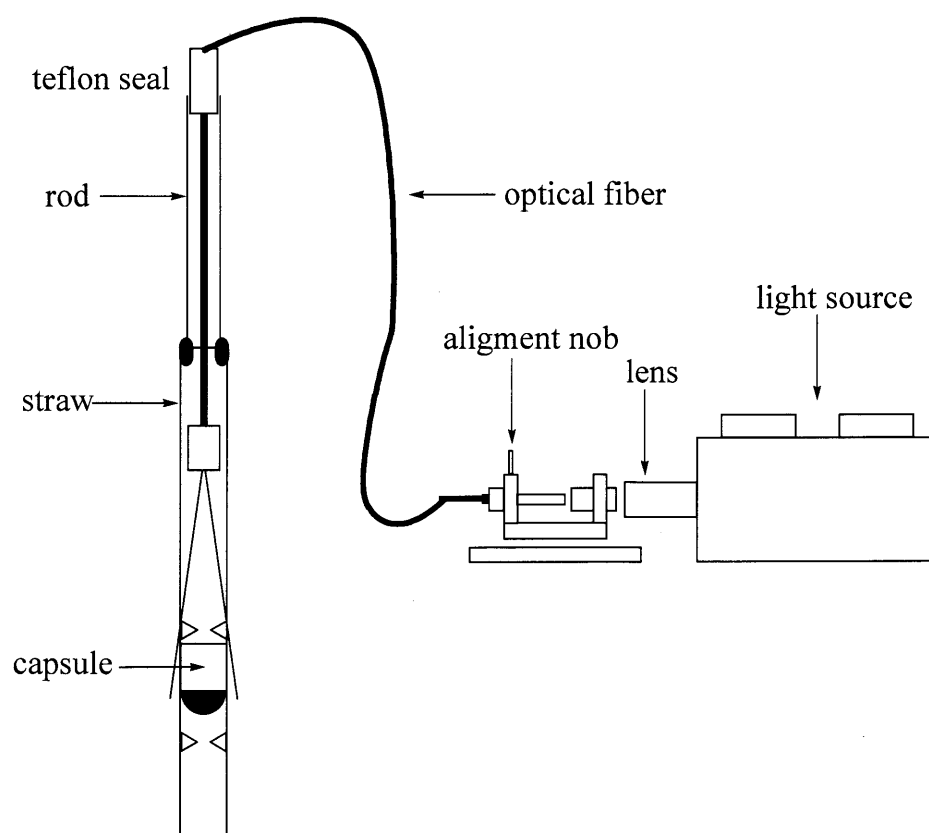


Figure 2-8. SQUID 光照射システム.

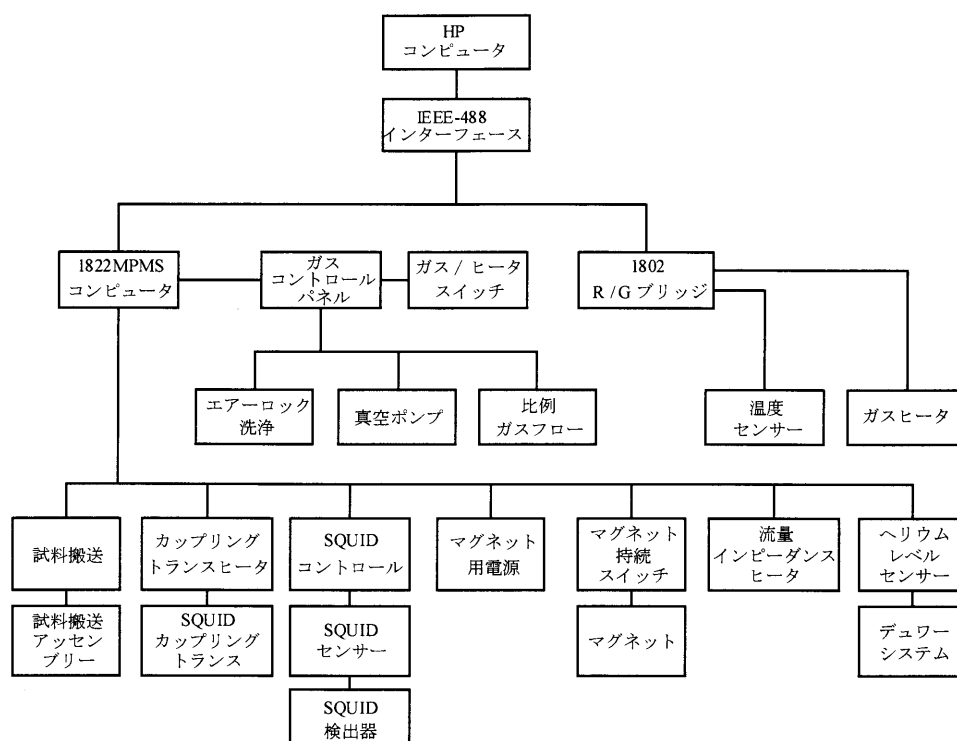


Figure 2-9. 磁化測定システムプローブダイアグラム.

高感度磁力測定装置 (SQUID) を用いて、ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の光分解によって発生するペンタカルベン **1b** の基底状態のスピン多重度を磁場変化に対する磁化測定の解析結果から検討した。測定は極低温下、2-MTHF 中で行い、光分解には Ar イオンレーザー (488 nm) を用いた。

今回、ESR、UV/vis 測定と同じく極低温下でガラス状となる 2-MTHF を用いて磁化の磁場依存性の測定を行った。その特色は照射後の磁化から照射前の磁化を差し引くことで、*in situ* で発生した常磁性種の磁気測定を試料に触れることなく行えるという点である。この利点は、スピン多重度の比較的小さな化合物において問題となってくる不純物の寄与を取り除くことが出来るために正確な磁気測定が出来る点にある。また、剛体溶液中での測定では空間的な接近に基づく分子間の反磁性的相互作用の影響が小さいため、分子内相互作用の大きさを見積もることが出来る。

以下に、ペンタカルベン **1b** の磁化率測定の結果を示す。

まずペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の 2-MTHF 溶液 (5.0×10^{-4} M, 100 μ l) の 2 K, 3 K, 5 K でのブランク測定を行った。測定は、磁場 (H) 0-5000 Oe に対する磁化を測定して行った。その後、Ar イオンレーザー (488 nm, 強度 : 0.12 W) を用いて、磁化 (M) が変化しなくなるまで照射した。5 K, 5000 Oe における照射に対する磁化の変化を Fig. 2-10 に示した。その結果、照射するにつれて磁化は増加し、約 240 分後、磁化は一定となった。

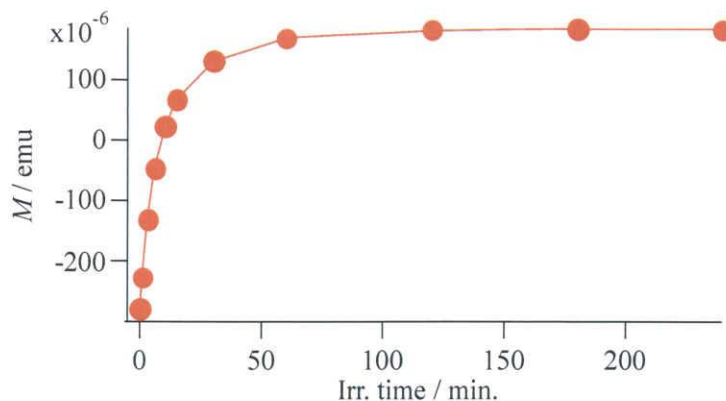


Figure 2-10. 2-MTHF 中 5 K、5000 Oe での **1a** の光分解によって観測した照射時間に対する磁化曲線.

次に 2 K, 3 K, 5 K で照射前と照射後の磁化を磁場に対してプロットした(Fig. 2-11)。その測定値を照射前の 2 K (○), 3 K (△), 5 K (□)、照射後の 2 K (●), 3 K (▲), 5 K (■) を示した。照射後から照射前の磁化を差し引くことによって試料中の磁気的不純物を除くことが出来る (式 2-1)。

$$M = M_a - M_b \quad (2-1)$$

ここで、 M_b : 照射前の磁化、 M_a : 照射後の磁化である。

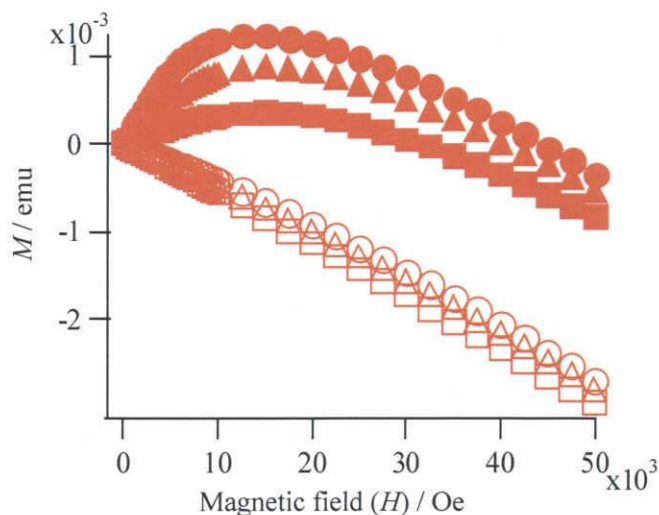


Figure 2-11. 2-MTHF 中、**1a** の照射前後の磁化の磁場依存曲線.

照射前 2 K (○)、3 K (△)、5 K (□)、照射後 2 K (●)、3 K (▲)、5 K (■).

その照射後から照射前の磁化を差し引いた磁化を **1a** のモル数 (5.0×10^{-8}) で割ったモル磁化 (M_{mol}) を縦軸、磁場 (H) を横軸としてプロットしたものを Fig. 2-12 に示す。2 K, 3 K, 5 K の結果を Brillouin 関数 $B(\chi)$ (式 2-3) によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数 S を求めた。ここで N : 分子数、 J : 全角運動量の量子数、 μ_B : ボーア磁子、 g : Landé g 因子、 k_B : ボルツマン定数、 F : カルベンの発生率である。また、カルベンは炭化水素であり軽い元素のみを持つので軌道角運動量は無視でき、上記の式の J はスピン量子数 S に置き換えることが出来る(式 2-5 ~ 2-7)。

$$M_{\text{mol}} = FNgJ\mu_B B(\chi) \quad (2-2)$$

$$B(\chi) = (2J+1)/(2J) \coth\{(2J+1)/(2J)\} - 1/(2J) \coth\{\chi/(2J)\} \quad (2-3)$$

$$\chi = (Jg\mu_B H)/k_B T \quad (2-4)$$

$$M_{\text{mol}} = FNgS\mu_B B(\chi) \quad (2-5)$$

$$B(\chi) = (2S+1)/(2S) \coth\{(2S+1)/(2S)\} - 1/(2S) \coth\{\chi/(2S)\} \quad (2-6)$$

$$\chi = (Sg\mu_B H)/k_B T \quad (2-7)$$

実測値 2 K (○)、3 K (△) および 5 K (□) を理論曲線を用いてフィッティングしたところ、一成分フィッティング(式 2-5 ~ 2-7)ではあまりよく実測値を再現しなかった。そこで以下の式を用いて二成分フィッティングを行った(式 2-8 ~ 2-12)。

$$M_{\text{mol}} = F_H Ng S_H \mu_B B_H(\chi) + F_L Ng S_L \mu_B B_L(\chi) \quad (2-8)$$

$$B_H(\chi) = (2S_H+1)/(2S_H) \coth\{(2S_H+1)/(2S_H)\} - 1/(2S_H) \coth\{\chi_H/(2S_H)\} \quad (2-9)$$

$$B_L(\chi) = (2S_L+1)/(2S_L) \coth\{(2S_L+1)/(2S_L)\} - 1/(2S_L) \coth\{\chi_L/(2S_L)\} \quad (2-10)$$

$$\chi_H = (S_H g \mu_B H)/k_B T \quad (2-11)$$

$$\chi_L = (S_L g \mu_B H)/k_B T \quad (2-12)$$

その結果、2 K のスピン量子数の値は、高スピン成分が $S_H = 4.30$ ($F_H = 0.73$)、低スピン成分が $S_L = 1.11$ ($F_L = 0.99$) と求まった。また、3 K と 5 K においても同様に 2 成分フィッティングを行い、それぞれ $S_H = 4.49$ ($F_H = 0.63$)、 $S_L = 1.48$ ($F_L = 0.94$) と $S_H = 4.47$ ($F_H = 0.63$)、 $S_L = 1.24$ ($F_L = 1.29$) と求まった (Fig. 2-12)。

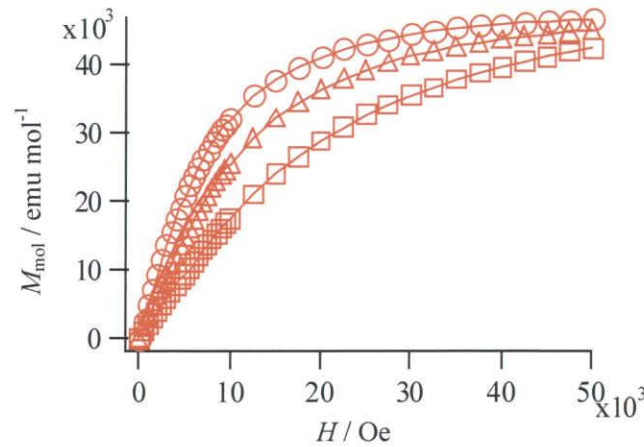


Figure 2-12. 2K (○), 3 K (△), 5K (□)での **1a** の光生成物の磁化の磁場依存曲線と 2 成分フィッティング曲線.

また、磁場を温度で割った値を横軸とし、観測された磁化を温度で規格化(normalize)して飽和磁化(M_s)で割った値を $S = 3$, $S = 4$ および $S = 5$ の理論曲線とともに Fig. 2-13 に示した。

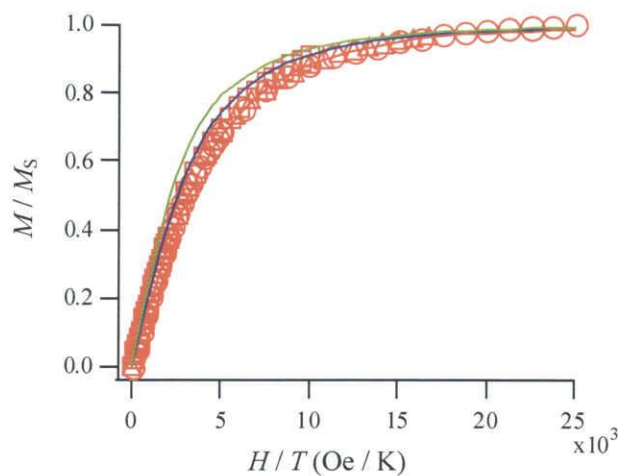


Figure 2-13. 2 K (○), 3 K (△), 5 K (□)での **1a** の光生成物の M/M_s 対 H/T プロットと $S=3$ (赤), $S=4$ (青), $S=5$ (緑)の理論曲線.

次に、**1b** について磁化(M_{mol})を磁場(H)で割ったモル磁化率(χ_{mol})を求め、温度との積によって得られる $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存を測定した結果を Fig. 2-14 に示す。その結果、 $\chi_{\text{mol}}T$ 値は 20 K 以下では一定になった。これより **1b** は強磁性的な相互作用をしていることがわかる。

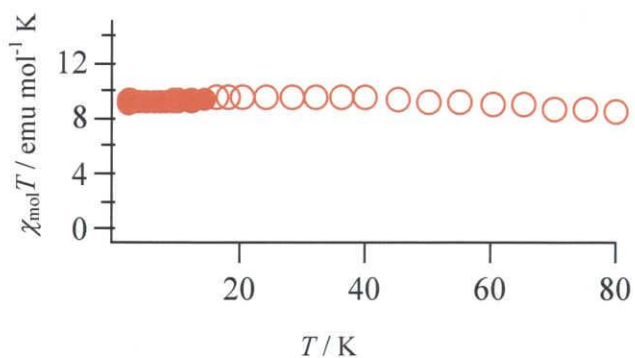
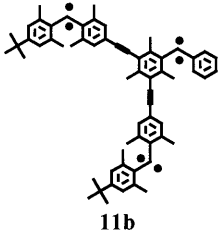
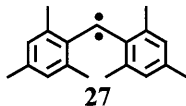


Figure 2-14. 一定磁場[5 kOe (16-80 K, ○) と 1000 Oe (2-14 K, ●)]での $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存.

2-1-3 ペンタカルベン **1b** についての考察

2-1-2-1 ~ 2-1-2-3 で得られた ESR, UV/vis, SQUID 測定データをトリカルベン **11b**、モノカルベン **27** に関する値と共に Table 2-1 に示した。

Table 2-1. ペンタカルベン **1b**, トリカルベン **11b**, モノカルベン **27** の各種スペクトルパラメータ

カルベン	ESR	UV	消失温度 ^{b)} T_d / K	SQUID
	Multiplicity	λ_{\max} / nm		スピン量子数 S
1b	Broad Signal ^{a)}	393	110	4.30 ^{c)} [5 ^{d)}]
 11b	Septet	393	85	2.79 [3 ^{d)}]
 27	Triplet	330	105	— [1 ^{d)}]

a) 330 mT 付近の高スピン種によるシグナル

b) 消失し始める温度

c) Brillouin関数による2成分フィッティングからの値

d) 全てのカルベンが強磁性的に相互作用した時の理論値

① ESR スペクトル測定による結果からの考察

1a を光分解し測定した ESR スペクトルには、330 mT 付近に三重項カルベンや五重項カルベン¹³⁾、七重項カルベン⁷⁾のシグナルとは異なるブロードのシグナルが観測された。一般に、高スピン状態の化学種はスピンの数がふえるほど 330 mT 付近にブロードのシグナルとなって現れるので¹⁴⁾、このシグナルは七重項種よりも高スピン種によるものであると考えられる。即ち、このシグナルを、光照射で発生した 5 個のカルベンが分子内で磁氣的相互作用したペンタカルベン **1b** に由来するものと同定した。

またマトリックスを昇温したところ、90 K の時、シグナルが大きくなった。以前、当研究室の神谷らが行ったペンタカルベン **8b** (1 章)の ESR 測定において、マトリックスを 90 K に昇温した時、カルベンの構造変化によるシグナルの増大が観測されている⁹⁾。従って、ペンタカルベン **1b** においても、このシグナルの増大はマトリックスが緩んだことでカルベンが安定な構造へと変化したためと考えられる。さらに昇温するとこのシグナルは 110 K に昇温した時に大きく減少した。以前測定したトリカルベン **11b** は 85 K で消失してしまった。これは中央のカルベンユニットの置換基の片側が保護基のないフェニル基であったためである。**1b** はすべてのカルベンユニットのオルト位に 4 つのメチル基を保護基として導入したことで、25 K 安定化することがわかった。さら

に昇温すると 140 K でこのシグナルは完全に消失した。

② UV/vis スペクトル測定による結果からの考察

UV/vis スペクトル測定の結果、**1b** の λ_{max} は 393 nm であった。これは構成単位であるカルベン **I** より 43 nm 長波長シフトしている。これはエチニレンリンカーによりカルベンユニットを連結させたことで、より共役が広がったためであると考えられる。また熱的安定性は 110 K で、構成単位であるカルベン **I** とほぼ同程度であった。これより、カルベンユニットをエチニレンリンカーで連結しても安定性は構成単位であるジアリールカルベンのもので変わらないことが示された。

③ SQUID 測定によるペンタカルベン **1b** の磁氣的性質についての考察

SQUID 測定による結果を Brillouin 関数によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数を求めたところ、1 成分フィッティングでは実測値をよく再現できなかった。これは SQUID 測定試料内に二つ以上のスピン発生成分が含まれているためと考えられる。原因としては光照射によりカルベンが分解し、低スピン成分が存在しているため、実測値を再現できなかったと考えられる。そこで 2 成分フィッティングを行った結果、2 K において **1b** は $S_H = 4.30$ ($F_H = 0.73$)、 $S_L = 1.11$ ($F_L = 0.99$) と求まった。この高スピン成分の S_H は理論値 5 に近い値をとっている。これは光照射により発生したカルベンがほぼすべて分子内で強磁性的に相互作用しているためと考えられる。以前、リンカーにカルベンユニットを導入したペンタカルベン **8b** では $S = 4.43$ ($F = 0.91$) と理論値 5 に近い値を示し、5 つのカルベンユニットが強磁性的に相互作用することが見出されたが、カップラーに直接カルベンユニットを導入する手法を用い世代数を増加させても、すべてのカルベンユニットが強磁性的に相互作用することがわかった。

しかし、**1b** の実測値 $S_H = 4.30$ は理論値 5 より若干小さい。この S 値が小さくなった原因として次のことが考えられる。

- i) ジアゾ基の欠損
- ii) ジアゾ基の不完全な光分解による欠損
- iii) カルベンの光分解による欠損
- iv) 分子間および分子内でのカルベン同士の反強磁性的相互作用

以下にこの 4 つについて考察する。

S 値低下の原因

i) ジアゾ基の欠損

S 値が理論値よりも低い理由としては、まずジアゾ基が欠損しているという可能性がある。SQUID 測定前にすでにジアゾ基が欠損していた場合、カルベンは発生しないため、 S 値が小さくなる。しかしこれはジアゾ基の欠損がなくペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** であることを $^1\text{H NMR}$ と IR で帰属している。 $^1\text{H NMR}$ ではジアゾ基分解によるメチンプロトンやヒドロキシル基のピークが観測されていない。また IR では構成単位であるモノ(ジアゾ)化合物 **9**, **12** と **1a** の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収と

C-H 吸収の比較より、ジアゾ基の欠損がないことを検討した。その結果、モノ(ジアゾ)化合物の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収 : C-H 吸収比は 1 : 0.38 であり、**1a** の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収 : C-H 吸収比 (1 : 0.40) と類似していた。これより、ジアゾ基は欠損していないと帰属した。また、ジアゾ基が欠損していたとしても、これら分光法の観測限界以下 (< 1%) であるので、観測されたような S 値の低下は考えられない。従って、ジアゾ基の欠損によるスピン量子数の低下は原因ではない。

ii) ジアゾ基の不完全な光分解による欠損

二つ目はジアゾ基が完全に光分解されていないという可能性である。これを確かめるには測定後でジアゾ基が完全に消失しているか否かを有無を分光分析で確認すればよい。IR 測定では **1b** の SQUID 測定前に 2043 cm^{-1} に観測されたジアゾ基の吸収が SQUID 測定後には完全に消失していた (Fig. 2-15)。即ち、ジアゾ基は完全に光分解されているので、この可能性は除外できる。

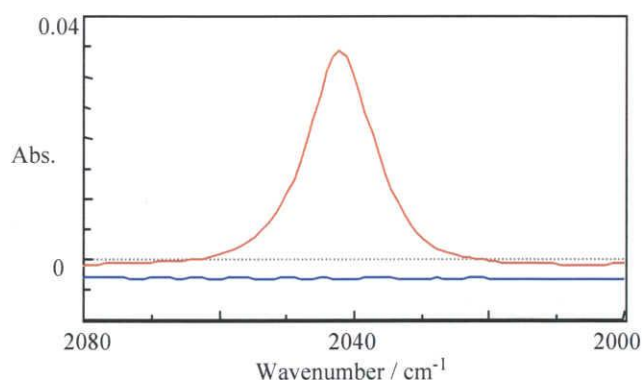


Figure 2-15. SQUID 測定試料(**1a** の 2-MTHF 溶液)の光分解前(赤)と後(青)の IR スペクトル。

iii) カルベンの光分解による欠損

三つ目は光照射によって発生したカルベンがさらに光分解した可能性がある。

Fig. 2-16 に、Fig. 2-10 の照射時間に対する磁化の変化プロットを 60 分から 240 分の磁化の変化を拡大したものを示す。60 分から 180 分では磁化は増加しているが、180 分から 240 分で磁化が減少している。この磁化の減少は、光照射によってカルベンが分解していることを示している。

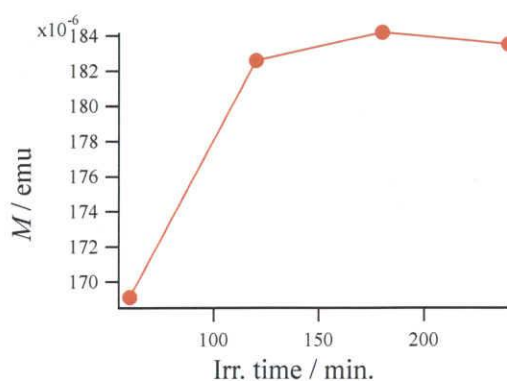


Figure 2-16. 2-MTHF 中 5 K, 5000 Oe で **1a** の光分解により観測した照射時間(60-240 分)に対する磁化曲線

SQUID 測定においては *in situ* で光分解を行うために光量の多い光源が必要となり、そのためにレーザーを用いる。当研究室にはエキシマーレーザー(308 nm)、YAG レーザー (355 nm)、He-Cd レーザー(442 nm)、Ar イオンレーザー (488 nm)などがあり、照射はジアゾ化合物のみを光分解する波長、すなわちジアゾ化合物の吸光度がカルベンの吸光度より大きい波長で行う必要がある。これを考慮した上で、当研究室にあるレーザーについて検討すると、照射波長 488 nm の Ar イオンレーザーが最も適していたため本研究で使用した。しかし 488 nm 付近においてもジアゾの吸収(吸光度=0.032)とカルベンの吸収(吸光度=0.031)が重なっているため発生したカルベンが分解してしまう可能性がある。

ここでカルベンが欠損した場合、観測した S 値を再現できるか否かについて考えてみる。**1b** において 1 ヶ所分解し、相互作用が切れた場合の模式図を Fig. 2-17 に示す。

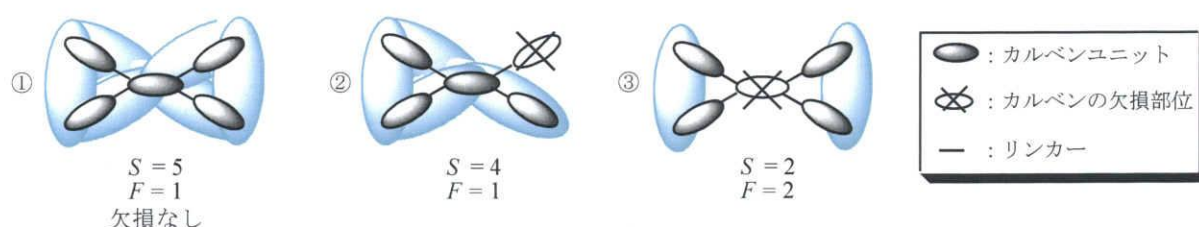
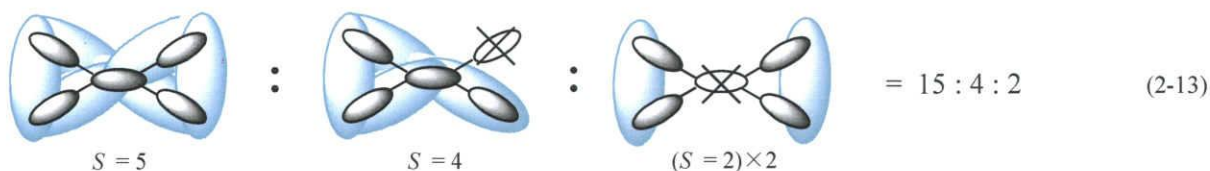


Figure 2-17. **1b** の強磁性的相互作用パターン。

即ち、カルベンが欠損していない場合、理論どおりの相互作用を示し、 $S = 5$, $F = 1$ となる(Fig. 2-17①)。しかし、末端カルベンが 1 個欠損すると、その他の 4 個のカルベンが相互作用し、 $S = 4$, $F = 1$ となる(Fig. 2-17②)。またカップラーに導入したカルベンが欠損すると、末端の 2 個のカルベン同士でのみ相互作用し、 $S = 2$, $F = 2$ となる(Fig. 2-17③)。ここで分子内でカルベンが欠損しているのは 1 ヶ所であり、カルベンが欠損する確率がどの部分でも同じであると仮定すると、**1b** においてカルベンが 5%欠損していた場合、欠損なしと 1 ヶ所欠損している分子の割合は以下のとおりである(式 2-13)。



$$S = \frac{5 \times 15 + 4 \times 4 + 2 \times 2}{15 + 4 + 2} = 4.52 \approx 4.30 \quad (2-14)$$

この場合、平均の S 値は 4.52 と求まり、**1b** の磁化率 ($S = 4.30$)と近い値をとっている(式 2-14)。これより、**1b** においてカルベンが 1 ヶ所欠損し、 S 値が減少している可能性が高いと考えられる。

iv) 分子間および分子内でのカルベン同士の反強磁性的相互作用

四つ目は分子間や分子内のカルベン同士でスルースペースの反強磁性相互作用をしていることである。SQUID 測定は 2-MTHF 中、低濃度で行っているので分子間でのカルベン同士の反強磁性的相互作用はないと考えてよい。以前、前村らによるトリス(ジアゾ)化合物 **4a** の SQUID 測定に

において、 6.88×10^{-4} の濃度下で分子間でのカルベン同士の反強磁性的相互作用は観測されていない⁷⁾。従って、より低濃度で行った、**1a** の SQUID 測定時の濃度(5.0×10^{-4})でも観測されないと考えられる。

また分子内での反強磁性的相互作用については、 $\chi_{\text{mol}}T$ 値が 20 K 以下で一定になっていることから、分子内は強磁性的な相互作用が支配的である。分子内での反強磁性的な相互作用が存在していたとしても極わずかであり、 S 値低下の主な理由とはならない(Fig. 2-14)。

以上のことから、**1b** の実測値 $S_H = 4.30$ が理論値 5 より若干小さい原因は光照射によるカルベンの消失によるものと考えられる。今後、照射波長の検討を行う必要がある。

2-1-4 結論

カップラーに直接カルベンユニットを導入する手法を用いて、5 つのカルベンユニットを non-disjoint 連結したペンタカルベン **1b** の前駆体であるペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** を合成し、その光分解によって発生する **1b** の特性化を行った。その結果、以下の事項を明らかにした。

(1) ESR スペクトル測定において、**1b** によるブロードなシグナルが観測された。その後、徐々に昇温すると、このシグナルは 110 K まで観測された。これより **1b** は、以前検討したトリカルベン **11b** より 25 K 安定な高スピン種であることがわかった。これはすべてのカルベンユニットのオルト位に 4 つのメチル基を保護基として導入したことで、カルベンが保護され、安定化したためと考えられる。

(2) UV/vis スペクトル測定の結果、**1b** による吸収が 393 nm に観測された。その後、徐々に昇温していくと、110 K でこの吸収は大きく減少し、140 K で完全に消失した。これは ESR の消失温度と一致している。

(3) SQUID 測定の結果から、**1b** は 5 つのカルベンユニットがすべて強磁性的に相互作用し、基底 11 重項を示すことがわかった。

以上のことから、すべてのカルベンユニットに 4 つの保護基を導入することでカルベンの熱的安定性が向上することがわかった。また、カップラーに直接カルベンユニットを導入する連結手法を用いることで、5 つのカルベンユニットを強磁性的に相互作用させることに成功した。この連結手法は以前検討したリンカーにカルベンユニットを導入する方法と同様に、高スピンポリカルベンを構築するために有効であることがわかった。

次にこの手法を用い、より高スピン種の発生を目指し、菌頭カップリング反応を用い、2 種のジアゾ化合物を連結したポリ(ジアゾ)化合物 **2a** を合成し、その光分解によって発生するポリカルベン **2b** の特性化を行った。

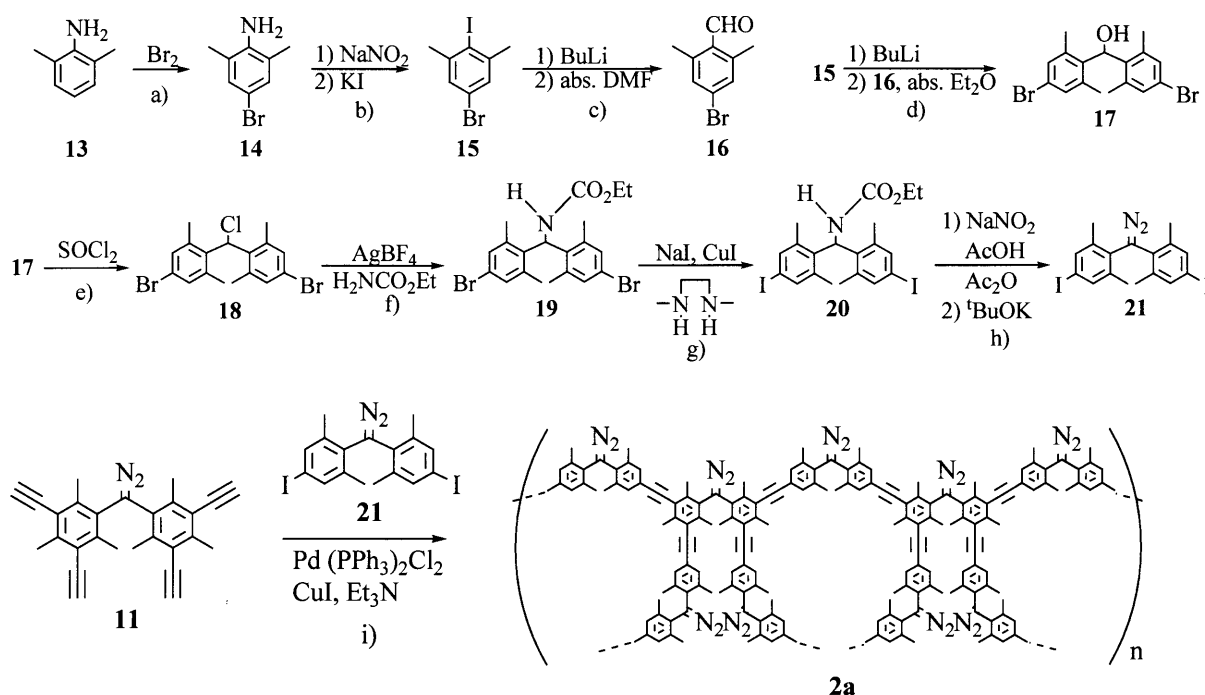
2-2 ポリカルベン 2b の発生と特性化

2-2-1 ポリ(ジアゾ)化合物 2a の合成

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** は Scheme 2-2 に従って合成した。即ち、2,6-キシリジン (**13**) をブロモ化し 4-ブロモ-2,6-キシリジン (**14**) とし、ヨウ素化することで 5-ブロモ-2-ヨード-*m*-キシレン (**15**) を合成した。これをホルミル化し 4-ブロモ-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (**16**) とし、**15** とカップリングさせビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (**17**) を合成した。これをクロロ化、カルバメート化、ヨウ素化、ニトロソ化、ジアゾ化し、ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (**21**) を合成した。これとビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン (**11**) と菌頭カップリングすることでポリ(ジアゾ)化合物 **2a** を合成した。

Scheme 2-2

i) ポリ(ジアゾ)化合物



以下に各段階ごとに実験の経過などについて詳細に述べる。

a) 4-ブロモ-2,6-キシリジン (**14**) の合成¹³⁾

2,6-キシリジン (**13**) を臭素と反応させることにより合成した。この反応では四塩化炭素を溶媒として用いた。臭素を滴下するときは、最初に反応フラスコをアルミホイルで覆い、塩氷で-10℃以下に冷やしながら少しずつ滴下した。黒色固体の粗生成物を GTO (120 °C, 1.7 mmHg) によって精製すると、白色固体となった。¹H NMR よりプロトンのピーク数、及びそれらの積分比が一致したことから同定した。

b) 5-ブロモ-2-ヨード-*m*-キシレン (15) の合成¹³⁾

尿素トラップを備えたナスフラスコに 4-ブロモ-2,6-キシリジン (14) と蒸留水と濃塩酸を入れ、2 時間攪拌し、その後 0 °C 以下に冷却した。反応フラスコをアルミホイルで遮光してから、亜硝酸ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下し、30 分間攪拌後ヨウ化カリウム水溶液を滴下した。一晚攪拌後二酸化窒素ガスが抜けきるまで約 4 時間還流させ、室温に戻してから亜硫酸水素ナトリウムを加え還元し、処理して黒色半固体が得られた。これをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：ジクロロメタン=1：1) によって精製し、さらに GTO (110 °C, 1.4 mmHg) によって精製すると目的の 15 が白色固体として得られた。¹H NMR より、アミノ基のプロトンのシグナルが消失し、メチル基のプロトンピークを観測したことから同定した。

c) 4-ブロモ-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (16) の合成¹³⁾

5-ブロモ-2-ヨード-*m*-キシレン (15) に BuLi を作用させリチオ化した後、無水 DMF をゆっくりと滴下して合成した。得られた黄色固体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：ジクロロメタン=1：1) によって精製すると、目的の 16 が白色固体として得られた。¹H NMR より、ホルミル基、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

d) ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) の合成¹³⁾

4-ブロモ-2,6-ジメチルヨードベンゼン (15) に BuLi を作用させリチオ化した後、4-ブロモ-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (16) によりカップリングさせることにより合成した。TLC check をして原料の消失を確認した後中性になるまで反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、処理すると黄色固体が得られた。これを冷やしたヘキサンで洗い、桐山ロートでろ過すると濾物として 17 が白色固体として得られた。¹H NMR より、ヒドロキシル基、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

e) ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)クロロメタン (18) の合成¹³⁾

ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) に塩化チオニルを加え、クロロ化することにより合成した。¹H NMR より、低磁場にメチンプロトンのピークがシフトしたことから、ヒドロキシル基のプロトンピークの消失が観測されたことから同定した。生成物は白色固体として得られ、これは不安定な化合物なので、精製せずに次の反応にそのまま使用した。

f) エチル *N*-[ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (19) の合成¹³⁾

19 は 18 とホウフッ化銀とウレタンを反応させることにより合成した。ホウフッ化銀は吸湿性が高く、また光によって黒変してしまうため、手袋を用い、手早く操作を行う必要がある。目的の 19 は茶色固体として得られた。¹H NMR より、メチンプロトン、NH、エチル基、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

g) エチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (20) の合成¹³⁾

ハロゲン交換反応を用いてエチル *N*-[ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (19) をヨウ素化し、エチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (20)

を茶色固体として得た。反応溶液中の金属を除去するため、カラムクロマトグラフィー (アルミナ、クロロホルムのみ)を行った。 ^1H NMR より、芳香族プロトンに由来するシグナルのシフトが観測されたことから同定した。これは十分きれいであったため、精製せずに次の反応にそのまま使用した。

h) ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (21) の合成¹³⁾

酸性条件下、エチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (20) と亜硝酸ナトリウムを反応させ、その生成物をカリウム *tert*-ブトキシドで処理することによって合成した。カリウム *tert*-ブトキシドは吸湿性があるため、系内を脱気したあと、窒素置換してから加えた。加えるときはフラスコを塩氷でよく冷やしておく。生成物を 5 %の水で活性をおとしたアルミナでカラムクロマトグラフィーを行い、さらに GPC 精製すると、目的の 21 が赤色固体として得られた。IR スペクトルで 2043 cm^{-1} に $\text{C}=\text{N}_2$ に基づく吸収が現れ、 ^1H NMR より、メチンプロトンとエチル基のシグナルが消失し、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。

i-1) ポリ(ジアゾ)化合物 2a-1 の合成

2a-1 は 11 と 21 をパラジウム触媒存在下、菌頭カップリングすることにより合成した。この反応は無水実験であり、特にヨウ化銅は吸湿性が高いため、取り扱いには注意する必要がある。得られた赤色固体は GPC 精製した。目的のポリ(ジアゾ)化合物 2a-1(Fr 1), (Fr 2)は赤色固体として得られた。2a-1(Fr 1)は GPC 精製によって得られた一番高分子側のピーク、2a-1(Fr 2)は二番目の高分子側のピークである。

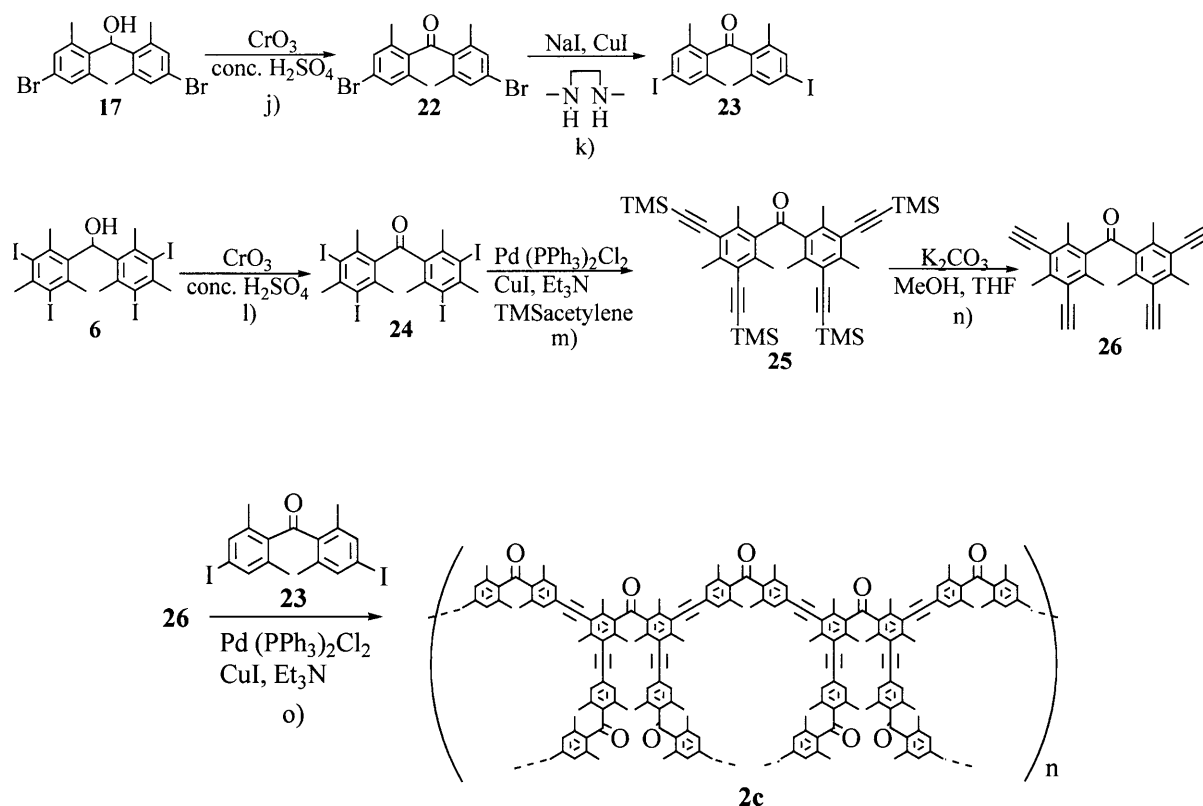
i-2) ポリ(ジアゾ)化合物 2a-2 の合成

2a-2 は 2a-1 と同様の方法で合成した。目的のポリ(ジアゾ)化合物 2a-2 は赤色固体として得られた。

2-2-2 ポリ(ケトン)化合物 2c の合成

ポリ(ケトン)化合物 2c は Scheme 2-3 に従って合成した。即ち、ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) を酸化することでビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)ケトン (22)とし、ハロゲン交換によりビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ケトン (23) を合成した。また、ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール (6) を酸化することでビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ケトン (24) を合成し、菌頭カップリング反応を用いてビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル]ケトン (25) を合成した。その後、25 のトリメチルシリル基を脱保護し、23 とカップリングすることでポリ(ケトン)化合物 2c を合成した。

Scheme 2-3



以下に各段階ごとに実験の経過などについて詳細に述べる。

j) ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)ケトン (22) の合成¹³⁾

水と濃硫酸に溶かした酸化クロム(VI)をビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) のアセトン溶液に少量ずつ加えることにより、22 が淡黄色固体として得られた。酸化クロムは皮膚に付着すると炎症を起こす可能性があるため、手袋を用いると良い。¹H NMR よりプロトンのピーク数、及びそれらの積分比が一致したことから同定した。これは十分きれいであったため、精製せずに次の反応にそのまま使用した。

k) ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ケトン (23) の合成¹³⁾

ハロゲン交換反応を用いてビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)ケトン (22) をヨウ素化し、23 が淡黄色固体として得られた。反応溶液中の金属を除去するため、カラムクロマトグラフィー(アルミナ、クロロホルムのみ)を行った。¹H NMR より、芳香族プロトンに由来するシグナルのシフトが観測されたことから同定した。これは十分きれいであったため、精製せずに次の反応にそのまま使用した。

l) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ケトン (24) の合成

水と濃硫酸に溶かした酸化クロム(VI)をビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール (6) のアセトン溶液に少量ずつ加えることにより、24 が茶色固体として得られた。酸化クロムは皮膚に付着すると炎症を起こす可能性があるため、手袋を用いると良い。¹H NMR よりプロト

ンのピーク数、及びそれらの積分比が一致したことから同定した。これは十分きれいであったため、精製せずに次の反応にそのまま使用した。

m) ビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル] ケトン (25) の合成

25 は **24** をパラジウム触媒存在下、トリメチルシリルアセチレンと菌頭カップリングすることにより合成した。この反応は無水実験であり、特にヨウ化銅は吸湿性が高いため、手早く操作を行う必要がある。得られた茶色固体は GPC 精製した。目的の **25** は茶色固体として得られた。IR スペクトルより 2047 cm^{-1} に $\text{C}=\text{N}_2$ と 2146 cm^{-1} に $\text{C}\equiv\text{C}$ に基づく吸収が現れ、 $^1\text{H NMR}$ よりトリメチルシリル基、メチル基のプロトンが観測されたことより同定した。

n) ビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (26) の合成

26 は **25** を塩基処理することにより合成した。得られた黄色固体は GPC 精製した。目的の **26** は黄色固体として得られた。 $^1\text{H NMR}$ より、トリメチルシリル基のシグナルが消失し、アセチレン末端のプロトンが観測され、メチル基のプロトンピークが観測されたことから同定した。**26** は不安定であるので GPC 精製後すぐに次の反応に使用した。

o) ポリ(ケトン)化合物 **2c** の合成

2a は **23** と **26** をパラジウム触媒存在下、菌頭カップリングすることにより合成した。この反応は無水実験であり、特にヨウ化銅は吸湿性が高いため、手早く操作を行う必要がある。得られた黄色固体は GPC 精製した。目的の **2c** は黄色固体として得られた。

2-2-3 ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の分子量測定

一般にジアゾ化合物は熱、光に対して不安定であるため、それを出発物質としたポリ(ジアゾ)化合物の質量分析は非常に難しい。化合物によっては NMR スペクトル、IR スペクトルなどを用い構造を帰属することが可能であるが、ポリマーに至っては困難である。

そこで、ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** と同じ合成段階を経てポリ(ケトン)化合物 **2c** を合成し、**2c** をマトリックス支援イオン化飛行時間型質量分析法(MALDI-TOF-MS)によって分子量の測定を行った。

2-2-3-1 ポリ(ケトン)化合物 **2c** の質量分析

MALDI-TOF-MS は、試料とマトリックスの混合物をプレート表面に塗布し、これにレーザー光を照射し、試料をイオン化脱着し、その発生させたイオンを飛行時間型質量分析法で測定する方法である。使用したサンプルは、試料溶液をマトリックス溶液とよく混合し、その一滴をサンプルプレート (100 cell) 上に置き、十分に乾燥させる必要がある。測定手順としては、同プレート上の別セルに標準物質の混合物(Angiotensin1、ACTH、bsa)を塗布し、その既知である分子量を測定し、そのずれを求め、試料の測定値を補正した。

測定モードは、感度が良い linear mode、マトリックスとして Dithranol を用いて行った。しかし Fig. 2-18 に示したように、この条件での測定では解析に十分な質量スペクトルは得られなかった。

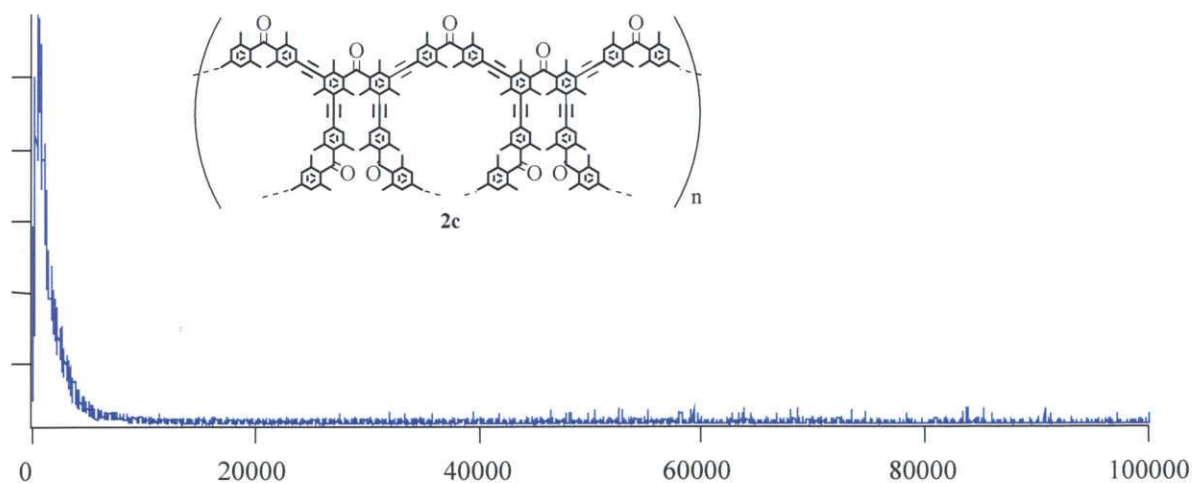


Figure 2-18. ポリ(ケトン)化合物 **2c** の MS スペクトル (MALDI-TOF-MS, matrix : Dithranol).

MALDI-TOF-MS はフェニル基を多く含む化合物は、イオン化しにくい点から測定が困難である。今回合成したポリ(ケトン)化合物 **2c** はジフェニルケトンを構成単位としたポリマーであるため、フェニル基を多く含むことから解析に十分な質量スペクトルが得られなかったと考えられる。今後、マトリックスや標準物質の混合物を変えて測定してみる必要がある。

MALDI-TOF-MS によるポリ(ケトン)化合物 **2c** の分子量測定ができなかったため、GPC の保持時間からのポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の分子量測定もできなかった。そこでポリスチレン検量線からポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の分子量決定を行った。

2-2-3-2 ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の GPC による定性

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の分子量を求めるため、**2a** を GPC (使用カラム:昭和電工 Shodex GPC K-804L, 溶媒:クロロホルム, 流速: 1 ml/min, モニター光: 300 nm)を用いて保持時間の測定を行い、次に保持時間とポリスチレン標準検量線からポリマーの分子量を求めた。ポリスチレン標準検量線は分子量 2000-30000 の 5 種類の標準ポリスチレン(Aldrich, Polystyrene standard kit, No.32, 783-2)の保持時間を GPC 測定からそれぞれ求め(Table 2-2)、分子量の対数に対してプロットすることによって求めた¹⁵⁾(Fig. 2-19)。

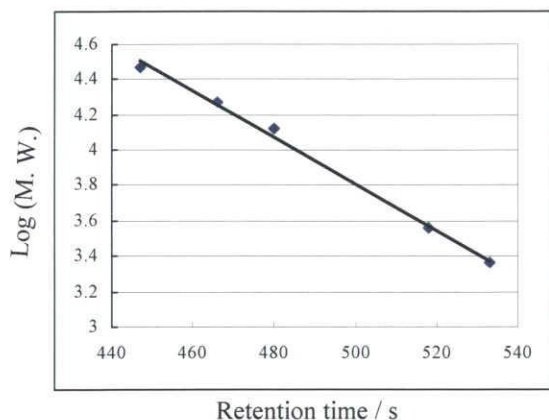


Table 2-2. 標準ポリスチレンの分子量とRetention time

No.	M. W.	Retention time (s)
1	2,300	533
2	3,680	518
3	13,200	480
4	18,700	466
5	29,300	447

検量線の式: $y = -0.0131x + 10.378$
(y: 分子量の対数、x: Retention time)

Figure 2-19. ポリスチレン標準検量線

ポリスチレンとポリ(ジアゾ)化合物は重合様式が異なると考えられるため、ポリスチレン標準検量線から求められるポリ(ジアゾ)化合物の分子量は、実際の分子量と誤差が生じていると考えられる。そこで、ポリ(ジアゾ)化合物と同様に dendritic 状に連結しているペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の GPC による保持時間を測定し、検量線から求められる分子量と構造から見積もられる分子量の誤差の割合を考慮することで、ポリ(ジアゾ)化合物の分子量決定を行った。

ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の GPC 分析

GPC 測定の結果、**1a** の保持時間は 531.5 秒とわかった(Fig. 2-20)。ポリスチレン検量線から **1a** の分子量は 2600 と求められた。しかし **1a** の構造から見積もられる分子量は 1591 であり、検量線から求められた分子量とは約 1000 の誤差がある。これは、ポリスチレンはランダムコイル状に重合しているのに対し、**1a** は dendritic 状に連結されているので、構造の違いから実際の分子量とは誤差が生じると考えられる。

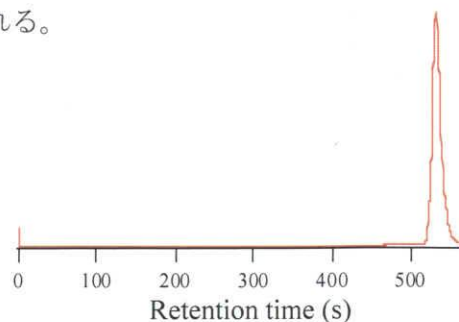


Figure 2-20. ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の GPC 分析による保持時間の測定

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1 (Fr 1)** の GPC 分析

GPC 測定の結果、**2a-1 (Fr 1)** の保持時間は 440 秒とわかった(Fig. 2-21)。ポリスチレン検量線から **2a-1 (Fr 1)** の分子量は 41000 と求められた。このことは **2a-1 (Fr 1)** ではジアゾメタンユニットがおよそ 120 個連結されていることを示唆している。

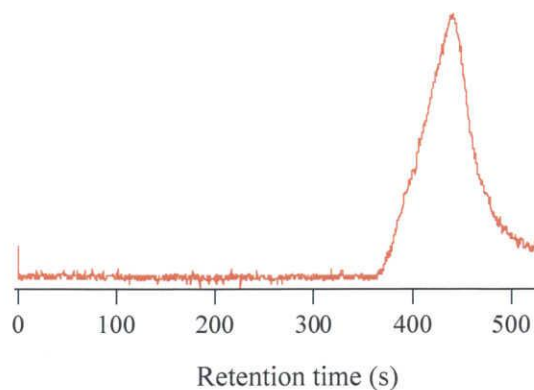


Figure 2-21. ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1 (Fr 1)** の GPC 分析による保持時間の測定

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** の GPC 分析

GPC 測定の結果、**2a-2** の保持時間は 444 秒とわかった(Fig. 2-22)。ポリスチレン検量線から **2a-2** の分子量は 36000 と求められた。このことは **2a-2** ではジアゾメタンユニットがおよそ 100 個連結されていることを示唆している。

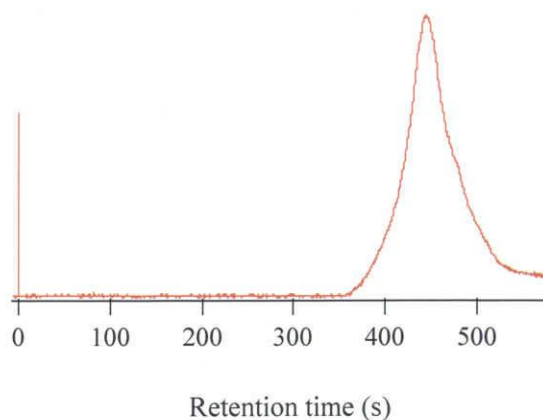


Figure 2-22. ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** の GPC 分析による保持時間の測定

2a-1 (Fr 1), **2a-2** も dendritic 状に重合していると考えられるので、ポリスチレン検量線から求めた分子量と、実際の **2a-1 (Fr 1)**, **2a-2** の分子量には誤差が生じているものと考えられる。そこで、dendritic 構造を持つ **1a** の検量線から求めた分子量と構造から見積もられる分子量の割合から **2a-1 (Fr 1)**, **2a-2** の分子量を見積もった。その結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. ペンタキス、ポリ(ジアゾ)化合物の GPC 分析から求めた分子量.

Diazo compounds	Retention time (s)	M. W. ^{a)}	M. W.
2a-1	440	41000	25100 ^{b)}
2a-2	444	36000	22000 ^{b)}
Pentakis	531.5	2602	1591 ^{c)}

a) ポリスチレン検量線から求めた分子量

b) ペンタキス(ジアゾ)化合物のGPC分析によって求めた分子量と実際の分子量の割合から計算した分子量

c) 構造から見積もられる分子量

その結果、**2a-1(Fr 1)**の分子量は 25100、**2a-2** の分子量は 22000 と求まった。これら分子量からジアゾメタンユニットがそれぞれ約 70 個と約 65 個連結したものと考えられる。

また、GPC 測定による **2a-1(Fr 1)**, **2a-2** の吸光度の強度から多分散度を求めた。その結果、**2a-1(Fr 1)**に対して $M_w/M_n = 1.44$ 、**2a-2** に対して $M_w/M_n = 1.56$ と求まった。これより、**2a-1(Fr 1)**は **2a-2**より分子量の分布幅が小さく、また分子量が約 3000 多いことから高スピン種として期待できる。

2-2-4 ポリカルベン **2b** の特性化

低温マトリックス中で光分解し、発生する化学種について、(1) ESR スペクトル測定によって磁氣的相互作用と熱的安定性を検討し、(2) UV/vis スペクトル測定によって熱的安定性を検討し、(3) SQUID 測定を用いてその基底状態のスピン多重度を磁場変化に対する磁化率測定の結果を検討した。

2-2-4-1 ESR スペクトル測定によるポリカルベン **2b-1** (**Fr 2**) の直接観測

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** の合成において得られた低分子側のポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** (**Fr 2**) の 2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF) 溶液を真空冷凍脱気した後 77 K に冷却し、2-MTHF がガラス状になったところで 300 nm 以上の光を照射し、ESR スペクトル測定を行い磁氣的相互作用について検討した。また、昇温に伴う ESR シグナルの変化を追跡することによってカルベンの熱的安定性についても検討した。

得られたスペクトルを Fig. 2-23 に示す。照射後、三重項カルベンのシグナルとは異なるブロードなシグナルが 330 mT 付近に観測された。ここで、高スピン状態の化学種はスピンの数が増えるほど 330 mT 付近にブロードのシグナルとなって現れることが知られていることから、この場合も高スピン種のシグナルが観測されたと考えられる。そこでこのシグナルを、光照射で発生したカルベンが磁氣的相互作用したポリカルベン **2b-1** (**Fr 2**) に由来するものと帰属した。

次に、マトリックスを昇温して ESR スペクトルを測定し、ポリカルベン **2b-1** (**Fr 2**) の熱的安定性を検討した。マトリックスを徐々に昇温していくと 90 K でこの吸収はシャープになった。この吸収の変化は昇温によってマトリックスが緩み、分子がより安定な幾何構造に変化したことに起因すると考えられる。この時のシグナルのピーク幅(Hpp)は 4 mT であった。さらにマトリックスを徐々に昇温していくとシグナルは 100 K で大きく減少し、150 K で完全に消失した。

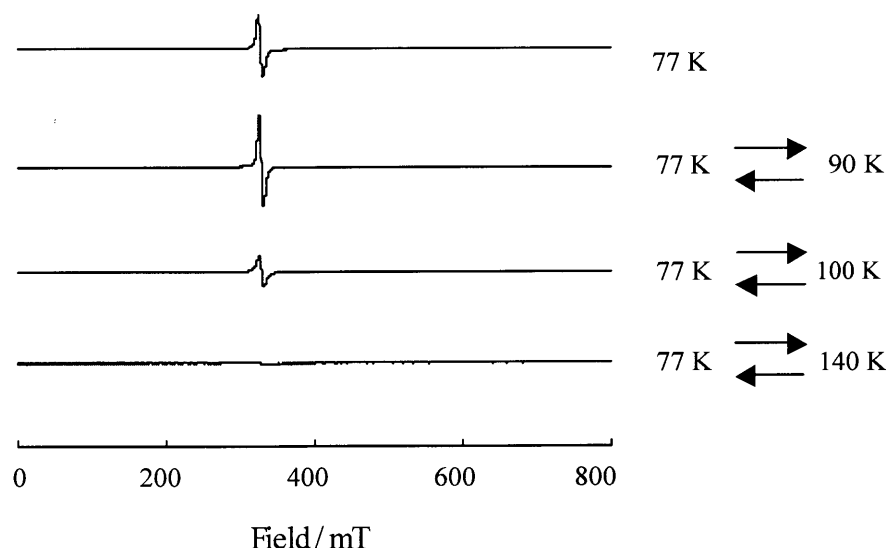


Figure 2-23. 2-MTHF 中 77 K での **2a-1** (**Fr 2**) の光分解によって得られた ESR スペクトル。77 K 及び 90, 100, 140 K へ昇温後の ESR スペクトル。

2-2-4-2 UV/vis スペクトル測定によるポリカルベン **2b-1** (Fr 2)の直接観測

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** の低分子側のポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** (Fr 2)の 2-MTHF 溶液を真空凍結脱気したあと、77 K に冷却し、2-MTHF がガラス状になったところで 300 nm 以上の光を照射し、UV/vis スペクトル測定を行った。

照射前後及び昇温後に得られたスペクトルを Fig. 2-24 に示す。照射後、350 nm 付近ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** (Fr 2)による吸収の消失とともに新たに 393 nm に吸収が観測された。同条件下 ESR スペクトルにおいてポリカルベン **2b-1** (Fr 2)が観測されていることから、この吸収を **2b-1** (Fr 2)によるものと帰属した。その後マトリックスを徐々に昇温していくと 90 K で 393 nm の吸収の吸光度が増大した。この吸収の変化は昇温によってマトリックスが緩み、分子がより安定な幾何構造に変化したことに起因すると考えられる。また 410 nm に新たな吸収が観測された。この吸収は 100 K に昇温したところ、吸光度が増大した。この 410 nm の吸収の理由は詳しくはわかっていない。考えられる理由としては、ポリカルベン 1 は二つのモノカルベンユニットから構成されており、それぞれのカルベンユニットが受ける立体的な影響が異なることから、構造緩和の温度に違いが生じ、100 K で吸光度が変化したと考えられる。その後、更に昇温していくとカルベンに由来する吸収は 110 K で大きく減少し、140 K でほぼ完全に消失した。

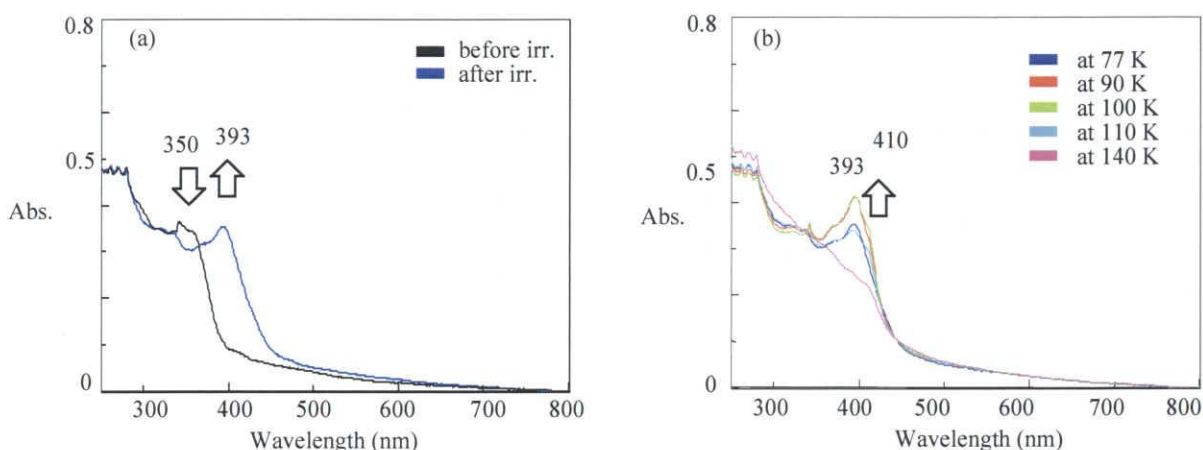


Figure 2-24. (a) 77 K、2-MTHF 中、**2a-1**(Fr 2)の照射前と照射後に得られた UV/vis スペクトル
(b) 同じサンプルの 90 K、100 K、110 K、140 K に昇温した時の UV/vis スペクトル

2-2-4-3 UV/vis スペクトル測定によるポリカルベン **2b-1** (Fr 1)の直接観測

ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** の高分子側のポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** (Fr 1)の 2-MTHF 溶液を真空凍結脱気したあと、77 K に冷却し、2-MTHF がガラス状になったところで 300 nm 以上の光を照射し、UV/vis スペクトル測定を行った。

照射前後及び昇温後に得られたスペクトルを Fig. 2-25 に示す。照射後、350 nm 付近ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1** (Fr 1)による吸収の消失とともに新たに 397 nm に吸収が観測された。同条件下、低

分子である **2a-1 (Fr 2)** の UV/vis 測定において、393 nm に **2b-1 (Fr 2)** による吸収が観測されていることから、この吸収をポリカルベン **2b-1 (Fr 1)** によるものと帰属した。その後マトリックスを徐々に昇温していくと 90 K で 397 nm の吸収の吸光度が増大した。この吸収の変化は昇温によってマトリックスが緩み、分子がより安定な幾何構造に変化したことに起因すると考えられる。また **2a-1 (Fr 2)** の UV/vis 測定時と同様、410 nm に新たな吸収が観測された。こちらも詳細な原因がわかっていない。更に昇温すると、110 K で 397, 410 nm の吸収は減少し始め、140 K でほぼ完全に消失した。

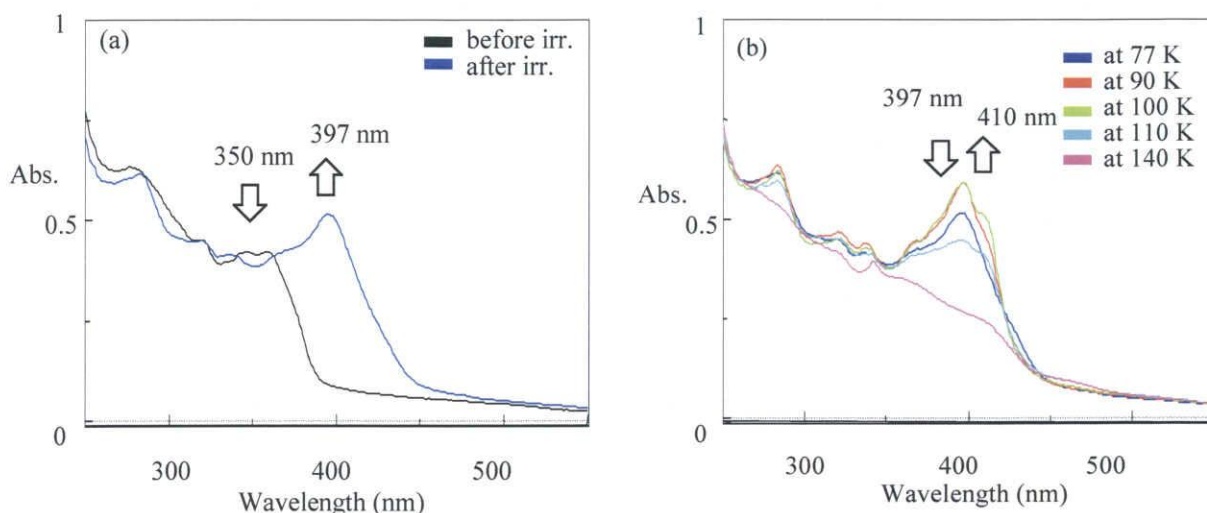


Figure 2-25. (a) 77 K、2-MTHF 中、**2a-1(Fr 1)** の照射前と照射後に得られた UV/vis スペクトル
(b) 同じサンプルの 90 K, 100 K, 110 K, 140 K に昇温した時の UV/vis スペクトル

2-2-4-4 ポリカルベン **2b-1(Fr 1)** の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定

高感度磁力測定装置 (SQUID) を用いて、ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1(Fr 1)** の光分解によって発生するポリカルベン **2b-1(Fr 1)** の基底状態のスピン多重度を磁場変化に対する磁化測定の解析結果から検討した。測定は極低温下、2-MTHF 中で行い、光分解には Ar イオンレーザー (488 nm) を用いた。

以下に、ポリカルベン **2b-1(Fr 1)** の磁化率測定の結果を示す。

まずポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1(Fr 1)** の 2-MTHF 溶液 (100 μ l) の 2 K, 3 K, 5 K でのブランク測定を行った。測定は、磁場 (H) 0-5000 Oe に対する磁化を測定して行った。その後、Ar イオンレーザー (488 nm, 強度: 0.02 W) を用いて、磁化 (M) が変化しなくなるまで照射した。5 K, 5000 Oe における照射に対する磁化の変化を Fig. 2-26 に示した。その結果、照射するにつれて磁化は増加し、約 300 分後、磁化は一定となった。

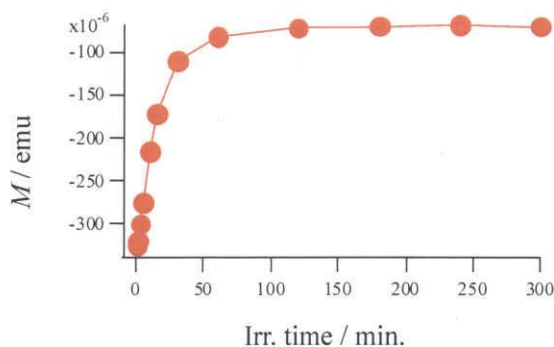


Figure 2-26. 2-MTHF 中 5 K、5000 Oe での **2a-1(Fr 1)** の光分解によって観測した照射時間に対する磁化曲線.

次に 2 K, 3 K, 5 K で照射前と照射後の磁化を磁場に対してプロットした(Fig. 2-27)

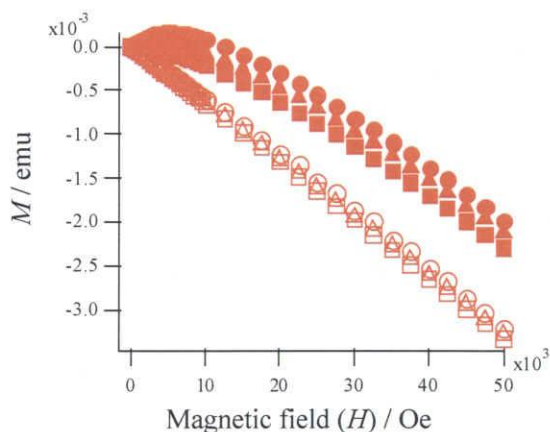


Figure 2-27. 2-MTHF 中、**2a-1(Fr 1)** の照射前後の磁化の磁場依存曲線.

照射前 2 K (○)、3 k (△)、5 K (□)、照射後 2 K (●)、3 k (▲)、5 K (■).

その観測された照射後から照射前の磁化を差し引くことによって試料中の磁気的不純物を除いた磁化 (M) を縦軸、磁場 (H) を横軸としてプロットしたものを Fig. 2-28 に示す。2 K, 3 K, 5 K の結果を Brillouin 関数によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数 S を求めた。

実測値 2 K (○)、3 K (△) および 5 K (□) に対してフィッティングを行ったところ、一成分フィッティングではあまりよく実測値を再現しなかった。そこで二成分フィッティングを行ったところ、2 K のスピン量子数の値は、高スピン成分が $S_H = 6.44$ ($F_H = 7.84 \times 10^{-9}$)、低スピン成分が $S_L = 0.21$ ($F_L = 3.13 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 : 40) と求まった。また、3 K と 5 K においても同様に 2 成分フィッティングを行い、それぞれ $S_H = 8.50$ ($F_H = 4.62 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.89$ ($F_L = 8.33 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 18) と $S_H = 9.90$ ($F_H = 3.28 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 1.58$ ($F_L = 4.93 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 15) と求まった (Fig. 2-26)。

ここで F について説明する。 F はカルベンの発生率であり、一つのスピン種から 100% 発生した場合、 $F = 1$ となる (例: $S = 5$ のペンタカルベンから 100%、 $S = 5$ の高スピン種が発生した場合、 $F = 1$ となる)。しかし今回の場合、ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-1(Fr 1)** の正確な分子量がわかっていないため、ここで示した F はカルベンの発生率ではなく、カルベンのモル濃度が示されている。

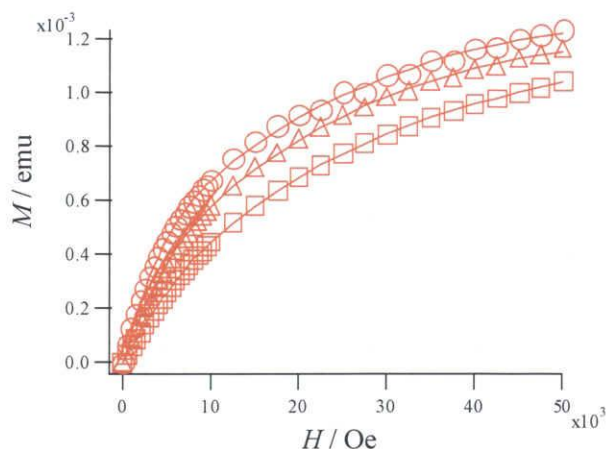


Figure 2-28. 2 K (○), 3 K (△), 5 K (□)での **2a-1(Fr 1)**の光生成物の磁化の磁場依存曲線と 2 成分フィッティング曲線.

ここで、測定した **2a-1(Fr 1)**は多数の分子が混在したものであるため、光照射によって発生するスピン種は高スピン種と低スピン種が混在したものである。従って、ここで得られたスピン多重度はその平均のであると考えられる。そこで、低スピン種の影響が少ない低磁場での磁化に対するフィッティングを行った。

0-10000 Oeの磁場において得られた磁化に対するフィッティングを行った。その結果を Fig. 2-29 に示した。

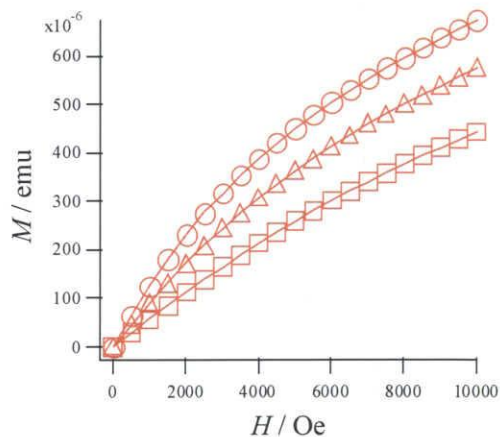


Figure 2-29. 10000 Oe、2 K (○), 3 K (△), 5 K (□)での **2a-1(Fr 1)**の光生成物の M 対 H プロット.

二成分フィッティングの結果、2 K のスピン量子数の値は、高スピン成分が $S_H = 12.74$ ($F_H = 1.67 \times 10^{-9}$)、低スピン成分が $S_L = 2.10$ ($F_L = 3.34 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 20)と求まった。また、3 K と 5 K においても同様に 2 成分フィッティングを行い、それぞれ $S_H = 14.53$ ($F_H = 1.13 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 2.92$ ($F_L = 2.78 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 25)と $S_H = 12.50$ ($F_H = 1.87 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.76$ ($F_L = 1.87 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 : 100)と求まった。この結果、ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**は最大でも 14 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していることが示された。

次に、照射後から照射前の磁化を差し引いた磁化(M)を縦軸、温度で規格化された磁場 (H / T)を横軸としてプロットしたものを Fig. 2-30 に示す。

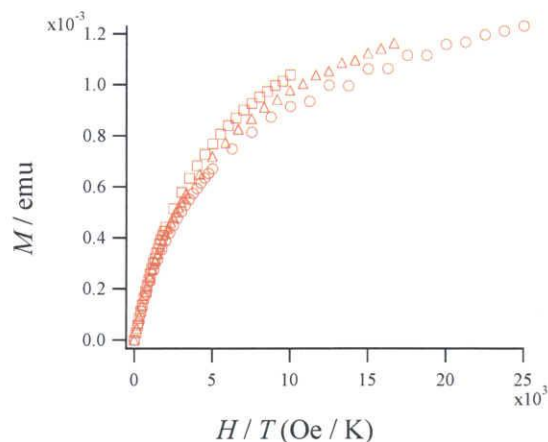


Figure 2-30. 2 K (○), 3 K (△), 5 K (□)での **2a-1(Fr 1)**の光生成物の M 対 H/T プロット.

図からわかるように、顕著な温度依存性が観測された。即ち 5 K, 3 K, 2 K の順で低温ほど同じ H/T での磁化が小さくなっている。これは反強磁性相互作用の存在を示している。

次に、**2b-1(Fr 1)**について磁化(M)を磁場 (H)で割ったモル磁化率 (χ_{mol})を求め、温度との積によって得られる $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存を測定した結果を Fig. 2-31 に示す。モル磁化は単位あたりの磁化率を示している。今回のサンプル[**2a-1(Fr 1)**]の正確な分子量は求められていないため、磁化率の厳密な評価は困難だが、低温における $\chi_{\text{mol}}T$ 値の減少が観測された。これは分子間すなわちポリマー鎖間での反強磁性的な相互作用が考えられる。

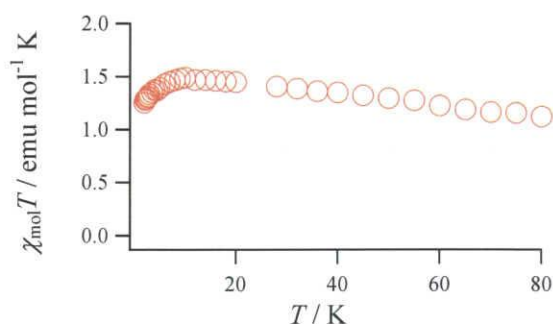


Figure 2-31. 一定磁場[5 kOe (16-80 K)と 1000 Oe (2-14 K)]での $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存.

2-2-4-5 ポリカルベン **2b-2** の SQUID による基底状態のスピン多重度の決定

分子量の異なるポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** の光分解によって発生するポリカルベン **2b-2** の磁化測定を行った。測定は極低温下、2-MTHF 中で行い、光分解には Ar イオンレーザー (488 nm) を用いた。以下に、ポリカルベン **2b-2** の磁化率測定の結果を示す。

まずポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** の 2-MTHF 溶液 (100 μl) の 2 K, 3 K, 5 K でのブランク測定を行っ

た。測定は、磁場 (H) 0-5000 Oe に対する磁化を測定して行った。その後、Ar イオンレーザー (488 nm, 強度: 0.05 W) を用いて、磁化 (M) が変化しなくなるまで照射した。5 K, 5000 Oe における照射に対する磁化の変化を Fig. 2-32 に示した。その結果、照射するにつれて磁化は増加し、約 60 分後、磁化は一定となった。

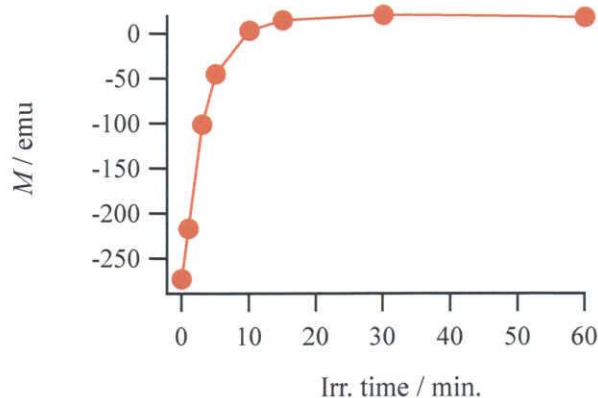


Figure 2-32. 2-MTHF 中 5 K、5000 Oe での **2a-2** の光分解によって観測した照射時間に対する磁化曲線。

次に 2 K, 3 K, 5 K で照射前と照射後の磁化を磁場に対してプロットした(Fig. 2-33)

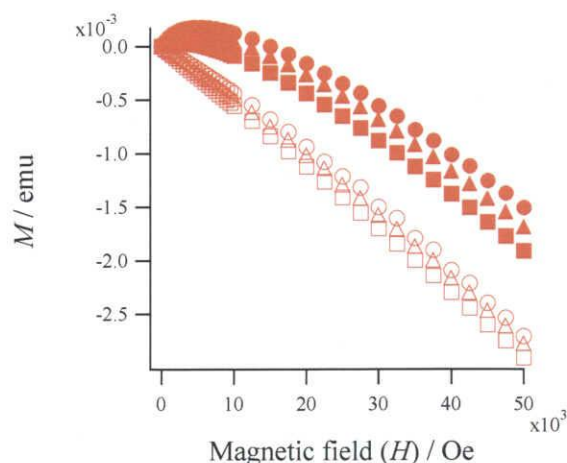


Figure 2-33. 2-MTHF 中、**2a-2** の照射前後の磁化の磁場依存曲線。

照射前 2 K (○)、3 k (△)、5 K (□)、照射後 2 K (●)、3 k (▲)、5 K (■)。

その観測された照射後から照射前の磁化を差し引くことによって試料中の磁気的不純物を除いた磁化 (M) を縦軸、磁場 (H) を横軸としてプロットしたものを Fig. 2-34 に示す。2 K, 3 K, 5 K の結果を Brillouin 関数によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数 S を求めた。

実測値 2 K (○)、3 K (△)および 5 K (□)を理論曲線を用いてフィッティングしたところ、一成分フィッティングではあまりよく実測値を再現しなかった。そこで二成分フィッティングを行ったところ、2 K のスピン量子数の値は、高スピン成分が $S_H = 12.64$ ($F_H = 2.36 \times 10^{-9}$)、低スピン成分が $S_L = 0.19$ ($F_L = 4.40 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 : 186)と求まった。また、3 K と 5 K においても同様に 2 成分フィッティングを行い、それぞれ $S_H = 11.49$ ($F_H = 3.16 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.58$ ($F_L = 1.28 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 :

41)と $S_H = 13.69$ ($F_H = 2.40 \times 10^{-9}$), $S_L = 1.71$ ($F_L = 4.18 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 17)と求まった (Fig. 2-34)。

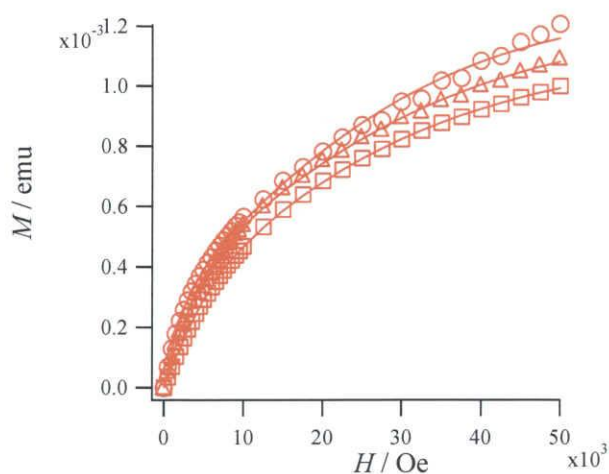


Figure 2-34. 2K (○), 3 K (△) 、5K (□)での **2a-2** の光生成物の磁化の磁場依存曲線と 2 成分フィッティング曲線.

ここで、測定した **2a-2** は **2a-1(Fr 1)**と同様に多数の分子が混在したものである。従って、低磁場での磁化に対するフィッティングを行った。

0-10000 Oeの磁場において得られた磁化に対するフィッティングを行った。その結果を Fig. 2-35 に示した。

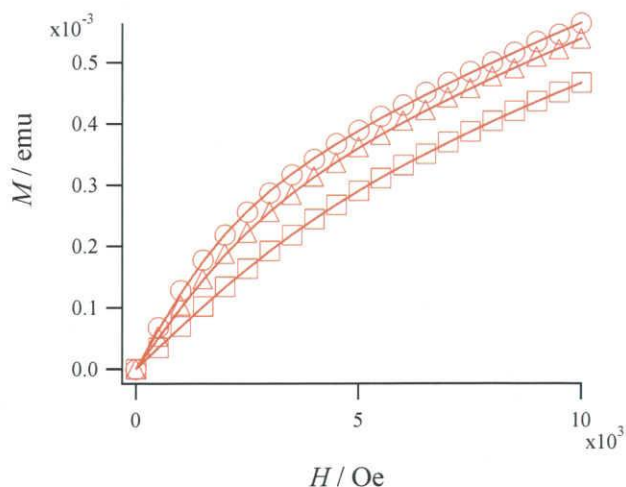


Figure 2-35. 10000 Oe、2K (○), 3 K (△) ,5K (□)での **2a-2** の光生成物の M 対 H プロット.

二成分フィッティングの結果、2 K のスピン量子数の値は、高スピン成分が $S_H = 14.45$ ($F_H = 1.77 \times 10^{-9}$)、低スピン成分が $S_L = 0.22$ ($F_L = 4.67 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 : 264)と求まった。また、3 K と 5 K においても同様に 2 成分フィッティングを行い、それぞれ $S_H = 16.03$ ($F_H = 1.61 \times 10^{-9}$), $S_L = 0.67$ ($F_L = 1.55 \times 10^{-7}$) (モル比, 1 : 96)と $S_H = 18.12$ ($F_H = 1.20 \times 10^{-9}$), $S_L = 2.21$ ($F_L = 3.91 \times 10^{-8}$) (モル比, 1 : 33)と求まった。この結果、ポリカルベン **2b-2** は最大でも 18 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していることが示された。

次に、照射後から照射前の磁化を差し引いた磁化(M)を縦軸、温度で規格化された磁場 (H / T) を横軸としてプロットしたものを Fig. 2-36 に示す。

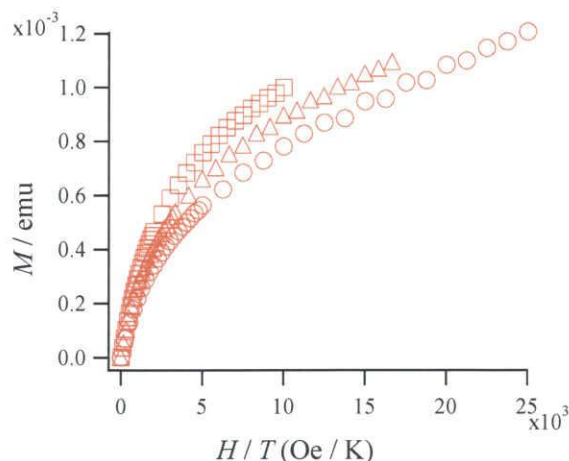


Figure 2-36. 2K (○), 3 K (△), 5K (□)での **2a-2** の光生成物の M 対 H/T プロット.

図からわかるように、顕著な温度依存性が観測された。即ち 5 K, 3 K, 2 K の順で低温ほど同じ H/T での磁化が小さくなっている。これは反強磁性相互作用の存在を示している。

次に、**2b-2** について磁化(M)を磁場 (H)で割ったモル磁化率 (χ_{mol})を求め、温度との積によって得られる $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存を測定した結果を Fig. 2-37 に示す。モル磁化は単位あたりの磁化率を示している。今回のサンプル(**2a-2**)の正確な分子量は求められていないため、磁化率の厳密な評価は困難だが、低温における $\chi_{\text{mol}}T$ 値の減少が観測された。これは分子間すなわちポリマー鎖間での反強磁性的な相互作用が考えられる。

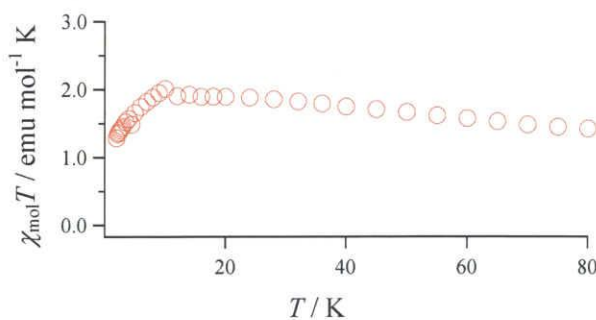
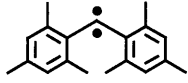


Figure 2-37. 一定磁場[5 kOe (16-80 K)と 1000 Oe (2-14 K)]での $\chi_{\text{mol}}T$ 値の温度依存.

2-2-5 ポリカルベン **2b** についての考察

2-2-4-1 ~ 2-2-4-5 で得られた ESR, UV/vis, SQUID 測定データをペンタカルベン **1b**、モノカルベンに関する値と共に Table 2-4 に示した。

Table 2-4. カルベンの ESR シグナル, UV/vis スペクトルとその消失温度およびスピン量子数.

カルベン	ESR	UV/ vis	消失温度 T_d / K	SQUID
	ピーク幅 (Hpp) ^{a)} / mT	λ_{\max} / nm		スピン量子数 S_H
2b-1 (Fr 2)	4	393	110	—
2b-1 (Fr 1)	—	397	110	9.90 ^{b)} (14.53 ^{c)})
2b-2	—	—	—	13.69 ^{b)} (18.12 ^{c)})
1b	10	393	110	4.30 ^{b)} [5 ^{d)}]
 27	—	330	105	— [1 ^{d)}]

a) 90 K で観測したシグナルによる値

b) Brillouin 関数による 2 成分フィッティングからの高スピン成分の値

c) 0-1 T の磁場における磁化に対する 2 成分フィッティングからの高スピン成分の値

d) 理論値

ポリカルベン **2b-1(Fr 2)** についての考察を以下に示す。

① ESR スペクトル測定による結果からの考察

2a-1 (Fr 2) を光分解し測定した ESR スペクトルには、330 mT 付近に三重項カルベンや五重項カルベン¹³⁾、七重項カルベン⁷⁾のシグナルとは異なるブロードのシグナルが観測された。一般に、高スピン状態の化学種はスピンの数がふえるほど 330 mT 付近にブロードのシグナルとなって現れるので¹⁴⁾、このシグナルは七重項種よりも高スピン種によるものであると考えられる。即ち、このシグナルを、光照射で発生したカルベンが分子内で磁氣的相互作用したポリカルベン **2b-1(Fr 2)** に由来するものと同定した。

またマトリックスを昇温したところ、90 K の時、シグナルが大きくなった。これは構造緩和によるものと考えられる。この時のピーク幅(Hpp)は 4 mT で、ペンタカルベンのもの(10 mT)より幅が小さいことがわかった。以前、当研究室の神谷が世代数が大きくなるほどシグナル幅が小さくなることを明らかにしていることから、**1b** より多くのカルベンが連結していることがわかる。さらに昇温するとこのシグナルは 100 K に昇温した時に大きく減少した。同様の骨格を持つペンタカルベン **1b** が 110 K で消失していることから、世代数を増加させても、熱的安定性にあまり変化がないことがわかる。さらに昇温すると 140 K でこのシグナルは完全に消失した。

② UV/vis スペクトル測定による結果からの考察

UV/vis スペクトル測定の結果、**2b-1 (Fr2)**の λ_{\max} は 393 nm であった。これは構成単位であるカルベン I のものよりも 43 nm 長波長シフトしている。これはエチニレンリンカーによりカルベンユニットを連結させたことで、より共役が広がったためであると考えられる。マトリックスを昇温すると 90 K で新たな吸収が 410 nm に観測された。この吸収の原因は現在わかっていない。考えられる理由としては、**2b-1 (Fr2)**は 2 種類のモノカルベンを構成単位としており、それぞれのカルベンユニットが受ける立体的な影響が異なることから、構造緩和の温度に違いが生じ、100 K で吸光度が変化したと考えられる。更に昇温すると、110 K で 397, 410 nm の吸収は減少し、140 K で完全に消失した。

ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**についての考察を以下に示す。

① UV/vis スペクトル測定による結果からの考察

UV/vis スペクトル測定の結果、**2b-1(Fr 1)**の λ_{\max} は 397 nm であった。これは構成単位であるカルベン I のものよりも 47 nm 長波長シフトしている。これはエチニレンリンカーによりカルベンユニットを連結させたことで、より共役が広がったためであると考えられる。また **1b** ものより 4 nm 長波長シフトしていることから、**1b** より多くのカルベンユニットが連結していることが示唆される。マトリックスを昇温すると 90 K で新たな吸収が 410 nm に観測された。この吸収は低分子である **2b-1 (Fr2)**でも観測されているが、吸収の詳細な理由はわかっていない。更に昇温すると、110 K で 397, 410 nm の吸収は減少し、140 K で完全に消失した。

② SQUID 測定によるポリカルベン **2b-1(Fr 1)**の磁氣的性質についての考察

SQUID 測定による結果を Brillouin 関数によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数を求めたところ、2 成分フィッティングの結果、2 K において **2b-1(Fr 1)**は $S_H = 6.44$ ($F_H = 7.84 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.21$ ($F_L = 3.13 \times 10^{-7}$)、3 K において $S_H = 8.50$ ($F_H = 4.62 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.89$ ($F_L = 8.33 \times 10^{-8}$)、5 K において $S_H = 9.90$ ($F_H = 3.28 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 1.58$ ($F_L = 4.93 \times 10^{-8}$)であった。GPC 分析より、**2b-1(Fr 1)**はカルベンユニットが約 70 個連結したものと示唆されたが、得られた S 値はすべてのカルベンユニットが強磁性的に相互作用した時の値($S = 70$)の半分以下の値だった。今回測定した **2b-1(Fr 1)**は多分散度 $M_w/M_n = 1.44$ であり、重合度の異なる分子が混在したものである。従って、スピン多重度の異なる種、即ち高スピン種と低スピン種が混在したものと考えられる。この S 値はその平均値と考えられる。そこで、SQUID の立ち上がり(0-10000 Oe)の部分のみのフィッティングを行い、高スピン成分の観測を行った。その結果、2 K において **2b-1(Fr 1)**は $S_H = 12.74$ ($F_H = 1.67 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 2.10$ ($F_L = 3.34 \times 10^{-8}$)、3 K において $S_H = 14.53$ ($F_H = 1.13 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 2.92$ ($F_L = 2.78 \times 10^{-8}$)、5 K において $S_H = 12.50$ ($F_H = 1.87 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.76$ ($F_L = 1.87 \times 10^{-7}$)であった。以上のことから、ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**は最大でも 14 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用している

ことが分かった。しかし、予想された値($S=70$)よりかなり小さいものであった。この S 値が小さくなった原因としては以下のことが考えられる。

- i) ジアゾ基の欠損
 - ii) ジアゾ基の不完全な光分解による欠損
 - iii) カルベンの光分解による欠損
 - iv) 分子間および分子内でのカルベン同士の反強磁性的相互作用
- 以下にこの4つについて考察する。

S 値低下の原因

i) ジアゾ基の欠損

一つ目はジアゾ基が欠損している可能性がある。しかし **1a** と同様、ジアゾ基の欠損がないことを確認している。**2a-1(Fr 1)** はポリマーであるため、 $^1\text{H-NMR}$ ではジグナルがブロードになり、確認は困難であったが、IR によりモノ(ジアゾ)化合物 **9**, **21** と **2a-1(Fr 1)** の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収と C-H 吸収の比較より、ジアゾ基の欠損がないことを確認した[モノ(ジアゾ)化合物の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収 : C-H 吸収 = 1 : 0.38、**2a-1(Fr 1)** の $\text{C}=\text{N}_2$ 吸収 : C-H 吸収比 = 1 : 0.38]。従って、ジアゾ基の欠損によるスピン量子数の低下は原因ではない。

ii) ジアゾ基の不完全な光分解による欠損

こちらも IR 測定より、**2b-1(Fr 1)** の SQUID 測定前、 2045 cm^{-1} に観測されたジアゾ基の吸収が SQUID 測定後には完全に消失していた (Fig. 2-38)。このようにジアゾ基は完全に光分解されているので、この可能性はない。

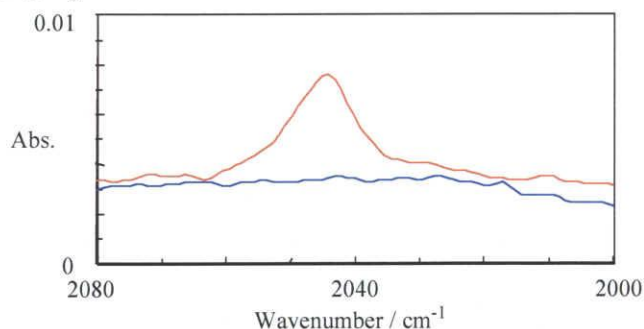


Figure 2-38. **2a-1(Fr 1)** の SQUID 前(赤)と後(青)の IR スペクトル。

iii) カルベンの光分解による欠損

三つ目は光照射によって発生したカルベンがさらに光分解した可能性がある。

Fig. 2-39 に、Fig. 2-26 の照射時間に対する磁化の変化プロットを 120 分から 300 分の磁化の変化を拡大したものを示す。120 分から 240 分では磁化は増加しているが、240 分から 300 分で磁化が減少している。この磁化の減少は、光照射によってカルベンが分解していることを示している。

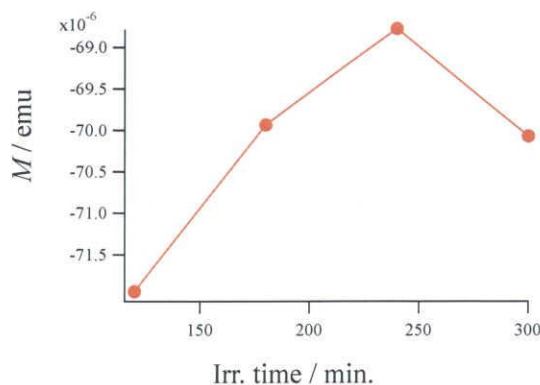


Figure 2-39. 2-MTHF 中 5 K, 5000 Oe で **2a-1(Fr 1)** の光分解により観測した照射時間(120-300 分)に対する磁化曲線

光照射には波長 488 nm の Ar イオンレーザーがもっとも適していたため本研究で使用した。しかし 488 nm 付近において、ジアゾの吸収とカルベンの吸収が重なっているため発生したカルベンが分解してしまう可能性がある。

今回測定したポリカルベンの簡易的な図を Fig. 2-40 に示す。今回の SQUID 測定において、488 nm の Ar イオンレーザーを用いたこと、また照射による磁化の減少の観測され、**2b-1(Fr 1)** の一部のカルベンが分解していることが考えられる。今回、カップラーとリンカーのカルベンユニットを導入しているため、その導入したカルベンが照射によって消失してしまうと、連結が切れてしまうことになる。

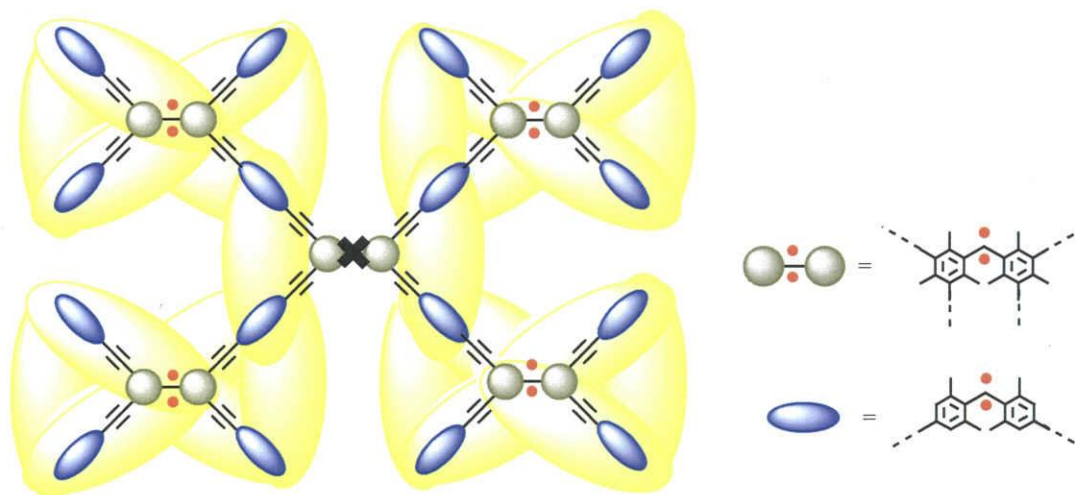


Figure 2-40. ポリカルベン **2b** のモデル構造.

例えば、カルベンユニットが 70 個連結していると考えられる **2b-1(Fr 1)** において、真ん中のカルベン 1 個(1.5%のカルベン)が消失してしまうと、35 個と 34 個のカルベンユニットが連結したものが 1 分子内にそれぞれ存在することになる。またカルベン 2 個(3%のカルベン)が消失してしまうと、連結が切れると 22 個のカルベンユニットが相互作用しているものが 3 つ存在し、カル

ベン 3 個(4.5%のカルベン)が消失してしまうと、16 個のカルベンユニットが相互作用しているものが 4 つ存在することになる。これは実測値 $S_H = 14.53$ に近い値である。しかし、70 個のカルベンのどの部分が消失しているかの確認ができないため、原因の解明はできない。今後、照射波長の検討を行い、カルベン消失の可能性をなくす必要がある。

iv) 分子間および分子内でのカルベン同士の反強磁性的相互作用

四つ目は分子間や分子内のカルベン同士でスルースペースの反強磁性相互作用をしていることである。SQUID 測定は 2-MTHF 中、低濃度で行っているので通常であれば分子間での相互作用はほぼ無視できると思われる。しかし **2b-1(Fr 1)** は多分散度 $M_w/M_n = 1.44$ のポリマーであるため、分子間での反強磁性相互作用による影響が現れたと考えられる。

また $\chi_{mol}T$ 値が温度の低下とともに徐々に減少していることから、分子内での反強磁性的な相互作用の存在も示唆される(Fig. 2-28)。今回合成した **2a-1(Fr 1)** は分子量 25000 の高分子であり、3 次元デンドリマー状に連結していることも考えられる。また、光照射によって発生した **2b-1(Fr 1)** が更なる光照射により、1 ヶ所から数ヶ所のカルベンが消失し、1 分子の **2b-1(Fr 1)** に 2 ヶ所以上のスピン発生部が存在していると考えられる。従って、そのスピン発生部間で反発が生じ、分子内であたかも分子間の反発のような相互作用が起きていると考えられる。

次に、ポリカルベン **2b-2** についての考察を以下に示す。

① SQUID 測定によるポリカルベン **2b-2** の磁氣的性質についての考察

SQUID 測定による結果を Brillouin 関数によってフィッティングし、基底状態でのスピン量子数を求めたところ、2 成分フィッティングの結果、2 K において **2b-2** は $S_H = 12.64$ ($F_H = 2.36 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.19$ ($F_L = 4.40 \times 10^{-7}$)、3 K において $S_H = 11.49$ ($F_H = 3.16 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.58$ ($F_L = 1.28 \times 10^{-7}$)、5 K において $S_H = 13.69$ ($F_H = 2.40 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 1.71$ ($F_L = 4.18 \times 10^{-8}$)であった。GPC 分析より、**2b-2** はカルベンユニットが約 65 個連結したものと示唆されたが、得られた S 値はすべてのカルベンユニットが強磁性的に相互作用した時の値($S = 65$)の半分以下の値だった。これは、今回測定した **2b-2** は **2b-1(Fr 1)** 同様、高スピン種と低スピン種が混在したものと考えられる。そこで、SQUID の立ち上がり(0-10000 Oe)の部分のみのフィッティングを行った。その結果、2 K において **2b-2** は $S_H = 14.45$ ($F_H = 1.77 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.22$ ($F_L = 4.67 \times 10^{-7}$)、3 K において $S_H = 16.03$ ($F_H = 1.61 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 0.67$ ($F_L = 1.55 \times 10^{-7}$)、5 K において $S_H = 18.12$ ($F_H = 1.20 \times 10^{-9}$)、 $S_L = 2.21$ ($F_L = 3.91 \times 10^{-8}$)であった。以上のことから、ポリカルベン **2b-2** は最大でも 18 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していることが分かった。しかし、予想された値($S = 65$)よりかなり小さいものであった。この S 値が小さくなった原因としては **2b-1(Fr 1)** の時と同様に 4 つのことが考えられる。

以下に考察する。

i) ジアゾ基の欠損

IR によりモノ(ジアゾ)化合物 **9, 21** と **2a-2** の $C=N_2$ 吸収と C-H 吸収の比較より、ジアゾ基の欠損がないことを確認した[モノ(ジアゾ)化合物の $C=N_2$ 吸収 : C-H 吸収 = 1 : 0.38、**2a-1(Fr 1)** の $C=N_2$ 吸収 : C-H 吸収比 = 1 : 0.33]。従って、ジアゾ基の欠損によるスピン量子数の低下は原因ではない。

ii) ジアゾ基の不完全な光分解による欠損

IR 測定より **2b-2** の SQUID 測定前、 2045 cm^{-1} に観測されたジアゾ基の吸収が SQUID 測定後には完全に消失していた (Fig. 2-41)。よって、この可能性はない。

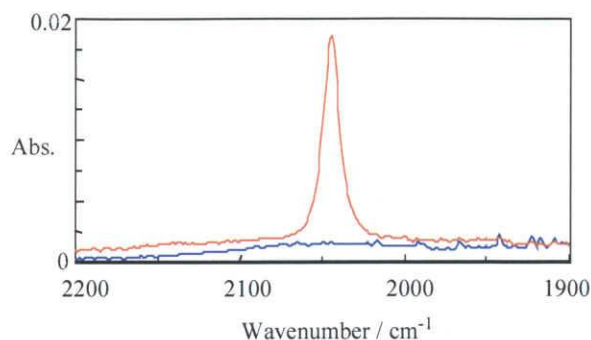


Figure 2-41. **2a-2** の SQUID 前(赤)と後(青)の IR スペクトル.

iii) カルベンの光分解による欠損

三つ目は光照射によって発生したカルベンがさらに光分解した可能性がある。

Fig. 2-42 に、Fig. 2-32 の照射時間に対する磁化の変化プロットを 10 分から 60 分の磁化の変化を拡大したものを示す。10 分から 30 分では磁化は増加しているが、30 分から 60 分で磁化が減少している。この磁化の減少は、光照射によってカルベンが分解していることを示している。

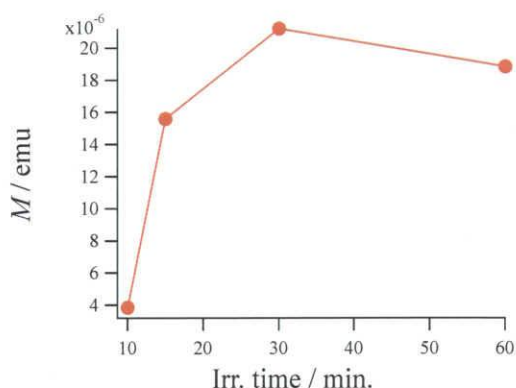


Figure 2-42. 2-MTHF 中 5 K, 5000 Oe で **2a-2** の光分解により観測した照射時間(10-30 分)に対する磁化曲線.

また、光照射には **2b-1(Fr 1)** の時と同様に Ar イオンレーザー(488 nm)を用いた。従って、Fig. 2-42 で磁化の減少を観測していることから、光照射によってカルベンが消失している可能性がある。

ここで、**2b-1(Fr 1)** の時と同様、カルベンの消失による S 値減少について検討を行った。今回、カルベンユニットが 65 個連結していると考えられるが、光照射によって真ん中のカルベンが 1 ヶ所(1.5%のカルベン)が消失すると、32 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用したものが 1 分子に二つ含まれていることになる。また、2 ヶ所(3.1%)のカルベンが消失した場合、21 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用したものが三つ含まれていることになる。これは実測値 $S=18.12$ に近い値を示している。

以上のことから、測定した **2b-2** は光照射によって一部のカルベンが消失し、連結が切れ、最大でも $S = 18.12$ と予想より低いスピン多重度が観測されたと考えられる。

iv) 分子間および分子内でのカルベン同士の反強磁性的相互作用

四つ目は分子間や分子内のカルベン同士でスルースペースの反強磁性相互作用をしていることである。**2b-2** は多分散度 $M_w/M_n = 1.56$ のポリマーであるため、分子間での反強磁性相互作用による影響が現れたと考えられる。また Fig. 2-32 において、 $\chi_{\text{mol}}T$ 値が温度の低下とともに徐々に減少していることから、分子内での反強磁性的な相互作用の存在も示唆される。

ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**, **2b-2** の比較

2a-1(Fr 1)と **2a-2** の分子量と多分散度、**2b-1(Fr 1)**と **2b-2** のスピン量子数を Table 2-5 に示す。

Table 2-5. ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**, **2b-2** の分子量と多分散度、スピン量子数

カルベン	分子量 ^{a)}	多分散度	スピン量子数 $S_H^{\text{b)}$
2b-1	25100	1.44	14.53
2b-2	22000	1.56	18.12

a) ペンタキス(ジアゾ)化合物のGPC分析によって求めた分子量と実際の分子量の割合から計算した分子量
b) 0-1 Tの磁場における磁化に対する2成分フィッティングからの高スピン成分の値

今回合成した **2a-1(Fr 1)**と **2a-2** は分子量がそれぞれ 25100、22000 と見積もられた。また多分散度を比較したところ、**2a-1(Fr 1)**の方が値は小さく、低スピン種による影響が低いと考えられる。以上のことから、**2a-1(Fr 1)**から発生する **2b-1(Fr 1)**が **2b-2** より高スピン種であると予想された。しかし SQUID 測定によって求められたスピン量子数はそれぞれ $S = 14.53$, 18.12 と **2b-2** がより高スピン種であることを示した。この原因として考えられることは、以下の二つある。

- ① 光照射によるカルベンの分解
- ② 合成時、ジアゾ化合物 (**11**)がホモカップリングすることで、連結が切れている。

①は考察のところで述べたように、**2b-1(Fr 1)**、**2b-2** ともに一部のカルベンが消失している可能性がある。従って、照射した時に消失するカルベンの数が **2b-1(Fr 1)**の方が多かったため、**2b-2** より低い S 値が観測されたと考えられる。今後、照射条件を検討する必要がある。

また、②については ^1H NMR より帰属を行ったが、ピークがブロードなため詳細な解析が行えなかった。しかし、**2a-1(Fr 1)**、**2a-2** の合成時に得られた、より低分子の検討を行ったところ、ジアゾ化合物 (**11**)がホモカップリングした構造は観測されなかった。従って、**2a-1(Fr 1)**、**2a-2** においてホモカップリングにより連結が切れていることは考えにくい。

以上のことから、光照射によってカルベンが消失し S 値の減少を導き、**2b-1(Fr 1)**ではより多く

のカルベンが消失したことにより、約 3000 ほど低分子の **2b-2** より S 値が小さくなったと考えられる。

2-2-6 結論

カップラーに直接カルベンユニットを導入し、すべてのカルベンユニットを non-disjoint 連結したポリカルベン **2b** の前駆体であるポリ(ジアゾ)化合物 **2a** を合成し、その光分解によって発生する **2b** の特性化を行った。その結果を以下に示す。

(1) ESR スペクトル測定の結果、**2b-1(Fr 2)**によるブロードなシグナルが観測された。マトリックスを徐々に昇温すると、このシグナルは 100 K まで観測された。これはペンタカルベン **1b** と同程度の熱的安定性を持つことを示している。

(2) UV/vis スペクトル測定の結果、**2b-1(Fr 2)**では 393 nm に、**2b-1(Fr 1)**では 397 nm にポリカルベン **2b** による吸収を観測した。昇温すると、110 K でこれらの吸収は大きく減少し、140 K で完全に消失した。

(3) SQUID 測定の結果、ポリカルベン **2b-1(Fr 1)**では最大で 14 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していることがわかった。また **2b-2** では 18 個のカルベンユニットが強磁性的に相互作用していることがわかった。

2-3 総括

菌頭カップリング反応を利用して、5 つのジアゾユニットを連結したペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** を合成した。その光分解によってペンタカルベン **1b** を発生させ、ESR、UV/vis 測定により熱的安定性を検討し、SQUID 測定により磁氣的性質について検討した。ESR 測定の結果から、**1b** は高スピン種であることがわかった。さらに UV/vis 測定の結果から、**1b** は 110 K まで安定であることが分かった。また SQUID 測定の結果から、**1b** は理論値 5 に近い値をとり、発生したカルベンすべてが分子内で強磁性的に相互作用していると考えられる。

また、カルベンユニットを 3 次元的に連結したポリ(ジアゾ)化合物 **2a** を合成し、その光分解によって発生するポリカルベン **2b** の UV/vis 測定による熱的安定性の検討と、SQUID 測定による磁氣的性質の検討を行った。UV/vis 測定の結果、**2b** の熱的安定性は **1b** と変わらないことが分かった。また SQUID 測定の結果から、**2b-1(Fr 1)**では $S = 14.53$ 、**2b-2** では $S = 18.12$ と高スピン種の存在が確認された。これより、カップラーへのカルベンユニットの導入は高スピンポリカルベンを構築する上で非常に有効であることがわかった。しかし、すべてのポリカルベンにおいて低い S 値が得られた。これはカルベンの光分解が原因である。今後、光照射条件の検討をする必要がある。

今後は o -位の保護基を変え、熱的安定性の向上の検討を行うことでさらに安定なポリカルベンの構築が可能であると考えられる。またカルベン間での強磁性的相互作用をさらに強くするため

に、リンカーやカップラーを介さずに直接カルベンユニットを連結したようなポリカルベンの発生に成功すれば、より多重度の大きい高スピンポリカルベンの発生が期待できる。これらの高スピンポリカルベンは、安定な有機磁性材料の実現に大きく貢献するであろう。

第 3 章

実験

3-1 測定機器及び試薬について

^1H NMR 及び ^{13}C NMR は日本電子フーリエ変換高分解能核磁気共鳴装置(JNM-AL300 型)を用い、内部標準試薬として 0.03%のテトラメチルシラン(TMS)を含む CDCl_3 中で測定した。化学シフトは TMS を基準として δ (ppm)単位で示した。IR スペクトルは日本分光 FT/IR-410 型赤外分光光度計で測定し、単位は ν (cm^{-1})で表示した。UV/vis スペクトルは日本分光 CT-560 UV/vis 分光光度計を用い、単位は nm で表示した。低温での UV/vis スペクトル測定に使用した冷却器はオックスフォード社製クライオスタット(DN1074)と温度コントローラー(ITC4)を用いた。ESR スペクトルは、日本電子 JES-TE200D を用い、単位は mT で表示した。光照射にはワコム製作所製キセノンランプ XD5018 及び、パイレックスガラスフィルターを用いた。GPC は日本分光 880-PU 及び、PU-1586 を用い、カラムは Shodex GPC (H-2001, H-2002 5)、検出器は 875UV を用いた。EI-MS スペクトルは日本電子質量分析計(JMS-600H型)を用い、MALDI TOF-MASS スペクトルには Applied Biosystems 社の voyager-DE PRO を用いた。また磁化を測定する高感度磁力計(SQUID)には QUANTUM DESIGN 社製磁気特性測定システム MPMS-2A を用いた。光照射には OMNICHROME 社製 543-13S-A03 型 Ar イオンレーザー(488 nm)を用いた。GTO 精製は GTO-250RS を用いた。融点測定は柳本微量融点測定装置(MP-500D 型)を用いた。柱状カラムには、Merck 社シリカゲル 60、または ICN 社アルミナ N,Akt.I を吸着剤として用いた。また、試薬については特に断らない限り市販の特級または一級試薬を用いた。但し、無水実験に用いたジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンは、使用前にナトリウムベンゾフェノンケチルを用いて蒸留精製を行った。

3-2 合成

3-2-1 ペンタキス(ジアゾ)化合物 1a の合成

a) 2,4,6-トリヨードメシチレン(4)の合成¹²⁾

ジムロート、攪拌子を備えた 200 ml ナス型フラスコに、メシチレン(3)(6.0 ml, 44 mmol)、ヨウ素(17 g, 68 mmol)、過ヨウ素酸二水和物(8.0 g, 36 mmol)、酢酸(68 ml)、濃硫酸(2.4 ml)、水(12 ml)を加え 70 °Cで攪拌した。4 時間後、反応溶液を室温に戻し、NMR チェックを行い反応が進行していることを確認し、亜硫酸ナトリウム水溶液を注いだ。その後、吸引ろ過し、ろ物を真空乾燥することにより白色固体が得られた。マイヤーにこの白色固体とエタノール(100 ml)を加え、ヒートガンで加熱し、ヨウ素をエタノールに完全に溶かした。その後、吸引ろ過し、ろ物を真空乾燥することにより白色固体として 2,4,6-トリヨードメシチレン(4)が得られた。

収量 21 g

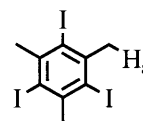
収率 96%

形状 白色固体

m. p. 209.0-212.0 °C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

3.01 (s, 9H, H_a)



b) 3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(**5**)の合成

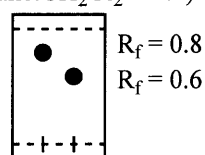
吸引栓付きアブサツツ、アルゴンバルーン、セプタムラバー、攪拌子を備え付けた 100 ml ナス型フラスコに 2,4,6-トリヨードメシチレン(**4**)(2.0 g, 4.0 mmol)と無水ジエチルエーテル(50 ml)を入れ、-78 °Cで攪拌した。そこに BuLi (2.64 M, 1.4 ml, 3.8 mmol)を、シリンジを用いゆっくり滴下した。2 時間後、この系に無水 DMF (350 μ l, 4.0 mmol)を加え、攪拌した。一晩攪拌後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、更に 5 分間攪拌した。その後、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると白色固体が得られた。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン：ジクロロメタン=1:1)によって精製すると白色固体として 3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(**5**)が得られた。

収量 1.24 g

収率 77%

形状 白色固体

m. p. 136.7-138.1 °C

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)

原生

カラム精製

(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)

EI-MS

401 (M⁺+1 : 11%)400 (M⁺ : 100%)399 (M⁺-H : 30%)

HR-MS

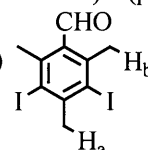
C₁₀H₁₀OI₂

obs. 399.8791

calc. 399.8822

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

10.35 (s, 1H, CHO)

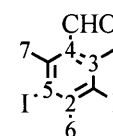
3.04 (s, 3H, H_a)2.61 (s, 6H, H_b)¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ (ppm)

194.8 (CHO) 107.7 (4)

148.2 (1) 39.7 (5)

141.1 (2) 26.9 (6)

134.4 (3)

c) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール(**6**)の合成

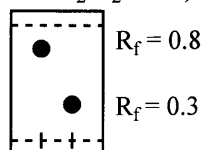
吸引栓付きアブサツツ、アルゴンバルーン、セプタムラバー、攪拌子を備え付けた 100 ml ナス型フラスコに 2,4,6-トリヨードメシチレン(**4**)(1.0 g, 2.0 mmol)と無水ジエチルエーテル(50 ml)を入れ、-78 °Cで攪拌した。そこに BuLi (2.64 M, 0.7 ml, 1.8 mmol)を、シリンジを用いゆっくり滴下した。2 時間後、この系に 3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(**5**)(0.8 g, 2.0 mmol)の無水ジエチルエーテル溶液(30 ml)を加え攪拌した。一晩攪拌後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、更に 5 分間攪拌した。その後、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると白色固体が得られた。これをヘキサンで洗浄すると白色固体としてビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール(**6**)が得られた。

収量 1.21 g

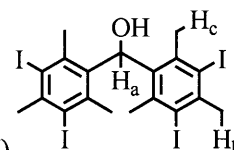
収率 79%

形状 白色固体

m. p. 211.5-212.6 °C

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)

原生

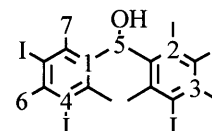
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)6.52 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H_a)3.03 (s, 6H, H_b)2.45 (s, 12H, H_c)1.98 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, -OH)¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ (ppm)

143.9 (1) 76.3 (5)

140.1 (2) 39.9 (6)

138.6 (3) 29.2 (7)

108.5 (4)



EI-MS

771 (M⁺ : 51%)754 (M⁺-OH : 23%)739 (M⁺-OH-CH₃ : 100%)

HR-MS

C₁₉H₂₀OI₄

obs. 771.7792

calc. 771.7694

d) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)クロロメタン(7)の合成

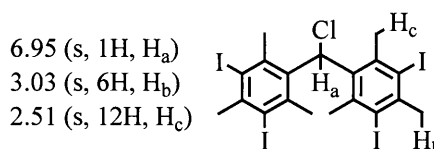
塩化カルシウム管、攪拌子、酸トラップを備えつけた 20 ml ナス型フラスコにビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール(6) (0.6 g, 0.76 mmol)と塩化チオニル(6 ml)を加え、10 分間室温で攪拌した。その後、 ^1H NMR チェックにより反応が終了していることを確認し、溶媒留去、真空乾燥すると黄色固体としてビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)クロロメタン(7)が得られた。

収量 0.61 g

収率 99%

形状 黄色固体

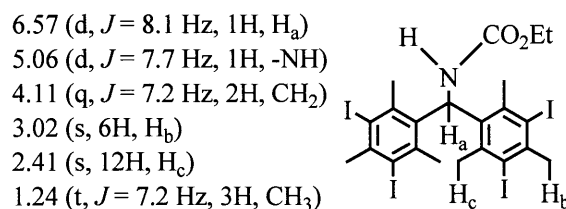
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)



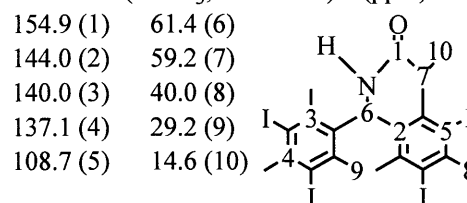
e) エチル N-ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メチルカルバメート(8)の合成

塩化カルシウム管、ジムロート、Y 字管、攪拌子を備えた 100 ml ナス型フラスコにホウフッ化銀(0.24 g, 1.2 mmol)とウレタン(1.6 g, 20 mmol)を加え、60 $^{\circ}\text{C}$ に熱した。そこに無水ジオキサン(40 ml)に溶かしたビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)クロロメタン(7) (0.61 g, 0.76 mmol)を加え、100 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌した。一晩攪拌後、反応溶液を室温まで冷却し、自然ろ過後、水を加え、クロロホルムで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体としてエチル N-ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メチルカルバメート(8)が得られた。

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)



^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ (ppm)



EI-MS

843 (M^+ : 5%)
828 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$: 23%)
739 ($\text{M}^+ - \text{NHCO}_2\text{Et} - \text{CH}_3$: 40%)
372 ($\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{NO}_2$: 72%)
77 ($\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{I}_4\text{NO}_2$: 100%)

HR-MS

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{I}_4$
obs. 842.8003
calc. 842.8065

f) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(9)の合成

塩化カルシウム管、尿素トラップ、攪拌子を備えた 50 ml ナスフラスコにエチル N-ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メチルカルバメート(8) (50 mg, 0.06 mmol)、無水酢酸(6.0 ml)と酢酸(3.0 ml)をいれ 0 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、4 回に分けて 15 分おきに亜硝酸ナトリウム(80 mg, 1.2 mmol)を入れ一晩攪拌した。その後反応溶液を氷に注いで、ジエチルエーテルで抽出し、炭酸水素ナト

リウム水溶液、及び水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体が得られた。しかし ^1H NMR で測定したところ、原料である **8** のピークが観測された。よってこの方法では反応は進行しないことがわかった。

g) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**9**)の合成

Y 字管、等圧滴下ロート、塩化カルシウム管、尿素トラップ、撹拌子を備えた 50 ml ナスフラスコに無水四塩化炭素 (10 ml) を入れ、0 °C 以下に冷やした。そこに四酸化二窒素ガス (1.2 g, 13 mmol)、酢酸ナトリウム (2.2 g, 26 mmol) を加え 0 °C 以下で撹拌した。そこに無水四塩化炭素 (30 ml) に溶かしたエチル *N*-ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メチルカルバメート(**8**) (0.30 g, 0.36 mmol) をシリンジから滴下し、0 °C 以下で 2 時間撹拌した。TLC check で原料の消失を確認した後、氷 (20 g)、飽和炭酸ナトリウム水溶液 (20 ml) を入れたビーカーに反応溶液を注いだ。これを四塩化炭素で抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥するとニトロソ化合物が茶色個体が得られた。

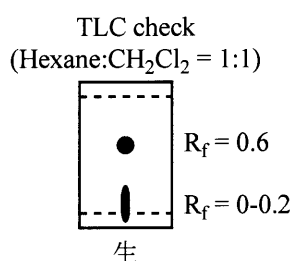
次に、アルゴンバルーン、吸引栓、撹拌子を備えた 50 ml ナスフラスコに、得られたニトロソ体、無水テトラヒドロフラン (50 ml) を入れ、撹拌した。反応系を -15 °C まで冷却後、カリウム *tert*-ブトキシド (160 mg, 1.4 mmol) を入れ、室温で撹拌した。3 時間撹拌後、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを低温カラム精製 (アルミナ、ヘキサン)、次いで GPC 精製 (モニター波長: 300 nm, 12 cycles) すると赤色固体としてビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**9**)が得られた。

収量 50.4 mg

収率 18%

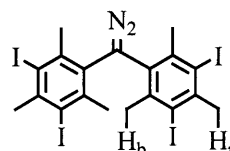
形状 赤色固体

IR (neat, cm^{-1})
2919, C-H
2045, C=N₂



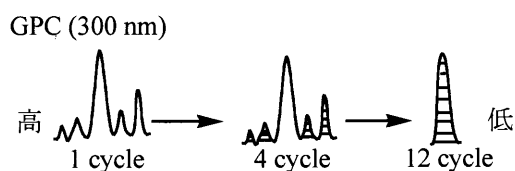
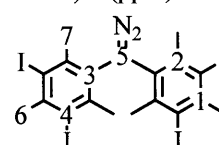
^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

3.02 (s, 6H, H_a)
2.38 (s, 12H, H_b)



^{13}C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ (ppm)

144.1 (1) 63.9 (5)
140.1 (2) 39.5 (6)
127.9 (3) 29.3 (7)
106.6 (4)



h) ビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル]ジアゾメタン(**10**)の合成

水素/窒素 (1/1) バルーン、コールドフィンガー、撹拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**9**) (8.6 mg, 13 μmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[(Ph₃P)₂PdCl₂] (2 mg, 5 μmol)、ヨウ化銅 (1 mg, 5 μmol) を入れ、水素/窒素 (1/1) 混合気体で置換した。そこに無水トリエチルアミン (2 ml) を加え水素/窒素置換をし、撹拌した。そこにトリメチルシリルアセチレン (30 μl , 0.22 mmol) を加え 30 °C で撹拌した。一晩撹拌後、溶媒留去し、カラム精製 (アルミナ、クロロホルム) し、ろ液を溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長: 300 nm, 12 cycles) すると赤色固体としてビス[3,5-ビ

ス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル]ジアゾメタン(**10**)が得られた。

収量 4.5 mg

収率 92%

形状 赤色固体

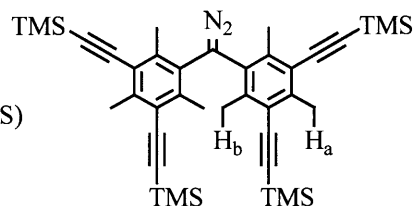
IR (neat, cm^{-1})
2959, C-H
2147, $\text{C}\equiv\text{C}$
2047, $\text{C}=\text{N}_2$

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

2.58 (s, 6H, H_a)

2.23 (s, 12H, H_b)

0.25 (s, 36H, TMS)



^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ (ppm)

142.5 (1)

102.6 (6)

139.5 (2)

70.5 (7)

127.6 (3)

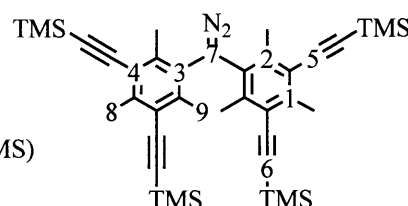
20.2 (8)

122.5 (4)

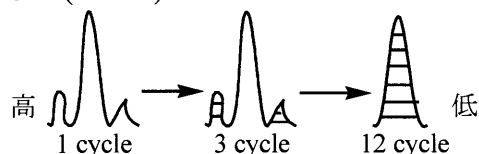
19.5 (9)

103.0 (5)

0.0 (TMS)



GPC (300 nm)



i) ビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**11**)の合成

サンプルビンにビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル]ジアゾメタン(**10**) (13.4 mg, 0.019 mmol)、メタノール (1 ml)、テトラヒドロフラン (0.5 ml)を入れ室温で攪拌した。そこに炭酸カリウム (37 mg, 0.27 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。TLC check で原料の消失を確認した後、ジエチルエーテルで抽出し、エーテル層を塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長: 300 nm, 6 cycles)すると、赤色固体としてビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**11**)が得られた。

収量 6.1 mg

収率 84%

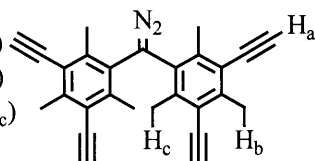
形状 赤色固体

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

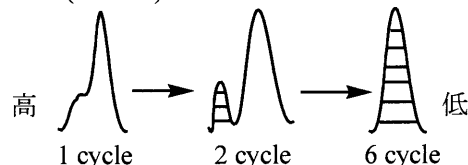
3.52 (s, 4H, H_a)

2.58 (s, 6H, H_b)

2.23 (s, 12H, H_c)



GPC (300 nm)



j) ペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** の合成

水素/窒素 (1/1)バルーン、コールドフィンガー、攪拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**11**) (2.7 mg, 7.2 μmol)、(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル)(2,6-ジメチル-4-ヨードフェニル)ジアゾメタン(**12**) (13 mg, 29 μmol)、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (4 mg, 10 μmol)、ヨウ化銅 (2 mg, 10 μmol)を入れ、水素/窒素(1/1)混合気体で置換した。そこに無水トリエ

チルアミン (1 ml)を加え水素/窒素置換をした後、30 °Cで攪拌した。一晩攪拌後、溶媒留去し、カラムクロマトグラフィー(アルミナ、クロロホルム)し、ろ液を溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長: 300 nm, 5 cycles)すると赤色固体としてペンタキス(ジアゾ)化合物 **1a** が得られた。

収量 5.3 mg

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

収率 48%

形状 赤色固体

IR (neat, cm^{-1})

2964, C-H

2197, $\text{C}\equiv\text{C}$

2040, $\text{C}=\text{N}_2$

7.24 (s, 8H, H_a)

7.08 (s, 8H, H_b)

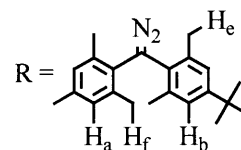
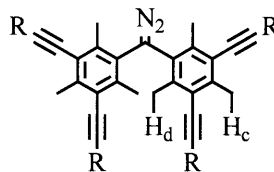
2.76 (s, 6H, H_c)

2.42 (s, 12H, H_d)

2.12 (s, 24H, H_e)

2.10 (s, 24H, H_f)

1.31 (s, 36H, tBu)



^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ (ppm)

150.6 (1) 122.8 (10)

146.7 (2) 58.7 (11)

137.2 (3) 34.3 (12)

136.8 (4) 31.3 (13)

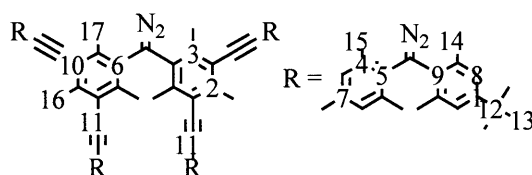
131.6 (5) 21.0 (14)

130.7 (6) 20.7 (15)

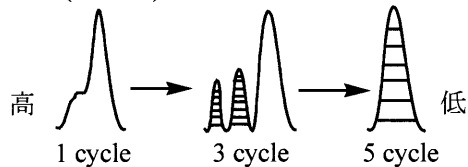
130.1 (7) 20.5 (16)

126.0 (8) 19.7 (17)

125.7 (9)



GPC (300 nm)



3-2-2 ポリ(ジアゾ)化合物 **2a** の合成

a) 4-ブロモ-2,6-キシリジン (**14**) の合成 ¹³⁾

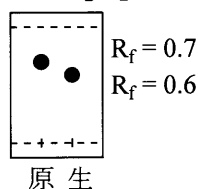
臭素 (2.5 ml, 49 mmol) と四塩化炭素 (15 ml) を入れた等圧滴下ロート、温度計、酸トラップ、攪拌子を備えた三口フラスコに 2,6-キシリジン (**13**) (5.0 ml, 44.4 mmol) と四塩化炭素 (30 ml) を入れ、5 分間攪拌した。その後 -10 °C まで塩氷で冷やし、臭素をゆっくりと滴下した。そして 0 °C 以下で 1 時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。TLC check をして原料の消失を確認した後、中性になるまで 10% 水酸化ナトリウム水溶液 (約 50 ml) を加え、四塩化炭素で 3 回抽出し、有機層を水で洗浄した。これを硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒留去、真空乾燥すると黒色固体が得られた。これを GTO (120 °C, 1.7 mmHg) によって精製すると、白色固体として 4-ブロモ-2,6-キシリジン (**14**) が得られた。

収量 6.5 g

収率 73%

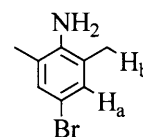
形状 白色固体

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

7.05 (s, 2H, H_a)
3.55 (s, 2H, NH)
2.14 (s, 6H, H_b)



b) 5-ブロモ-2-ヨード-*m*-キシレン (**15**) の合成 ¹³⁾

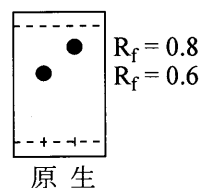
等圧滴下ロート、尿素トラップ、攪拌子を備えた 100 ml ナス型フラスコに 4-ブロモ-2,6-キシリジン (**14**) (5.0 g, 25 mmol)、蒸留水(10 ml) と濃塩酸(10 ml) を入れ、2 時間攪拌し、0 °C 以下に冷却した。フラスコをアルミホイルで遮光し、亜硝酸ナトリウム(4.0 g, 58 mmol)と蒸留水(10 ml)を等圧滴下ロートに入れ、ゆっくりと滴下した。30 分間攪拌後、ヨウ化カリウム(9.0 g, 54 mmol)と蒸留水(10 ml)を等圧滴下ロートに入れ、滴下した。一晩攪拌後、二酸化窒素ガスが抜けきるまで約 4 時間還流させ室温に戻して亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出し、10% 水酸化ナトリウム水溶液で中性になるまで洗い、続いて飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると黒色半固体が得られた。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン:ジクロロメタン=1:1) によって精製し、さらに GTO (110 °C, 1.4 mmHg) によって精製すると、白色固体として 5-ブロモ-2-ヨード-*m*-キシレン (**15**) が得られた。

収量 4.6 g

収率 58%

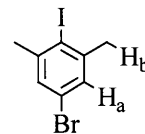
形状 白色固体

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

7.20 (s, 2H, H_a)
2.44 (s, 6H, H_b)



c) 4-ブromo-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (16) の合成¹³⁾

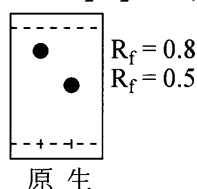
アルゴンバルーン、セプタムラバー、攪拌子を備えた 100 ml ナス型フラスコに 5-ブromo-2-ヨード-*m*-キシレン (15) (5.0 g, 16 mmol)、無水ジエチルエーテル(30 ml) を入れ、-78 °C で 15 分間攪拌し、等圧滴下ロートからブチルリチウムヘキサン溶液(6.5 ml, 17 mmol, 2.62 M) をゆっくりと滴下し、さらに-78 °C で 3 時間攪拌させた。次に無水 *N,N*-ジメチルホルムアミド(1.5 ml, 20 mmol) をゆっくりと滴下し、-78 °C で 30 分間攪拌し、その後室温に戻し一晩攪拌した。TLC check をして原料の消失を確認した後飽和塩化アンモニウム水溶液を反応溶液に加え、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると黄色固体が得られた。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン:ジクロロメタン=1:1)によって精製すると、白色固体として 4-ブromo-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (16) が得られた。

収量 2.5 g

収率 73%

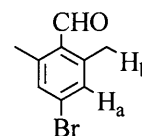
形状 白色固体

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

10.54 (s, 1H, CHO)
7.27 (s, 2H, H_a)
2.58 (s, 6H, H_b)



d) ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) の合成¹³⁾

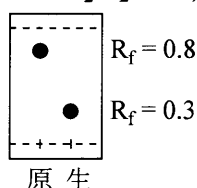
等圧滴下ロート、アルゴンバルーン、セプタムラバー、攪拌子を備えた 100 ml ナス型フラスコに 4-ブromo-2,6-ジメチルヨードベンゼン (15) (3.5 g, 11 mmol) と無水ジエチルエーテル(40 ml) を入れ、-78 °C で 30 分間攪拌し、等圧滴下ロートからブチルリチウムヘキサン溶液(4.6 ml, 12 mmol, 2.71 M) をゆっくりと滴下し、さらに-78 °C で 3 時間攪拌させた。次に等圧滴下ロートから 4-ブromo-2,6-ジメチルベンズアルデヒド (16) (2.5 g, 12 mmol) と無水ジエチルエーテル(20 ml) をゆっくりと滴下し、-78 °C で 30 分間攪拌し、その後室温に戻し一晩攪拌した。TLC check をして原料の消失を確認した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると黄色固体が得られた。これを冷やしたヘキサンで洗い、桐山ロートでろ過し、ろ物を真空乾燥すると、白色固体としてビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) が得られた。

収量 3.6 g

収率 83%

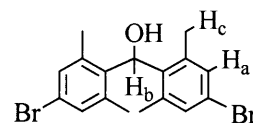
形状 白色固体

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

7.13 (s, 4H, H_a)
6.27 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_b)
2.20 (s, 12H, H_c)
1.77 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, OH)



e) ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)クロロメタン (18) の合成¹³⁾

塩化カルシウム管、酸トラップ、攪拌子を備えた 50 ml ナス型フラスコにビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (17) (3.6 g, 9.1 mmol)、塩化チオニル(20 ml)をいれ、室温で 10 分攪拌した。¹H NMR

check をして原料の消失を確認した後、塩化チオニルを室温で減圧蒸留した。その後真空乾燥し、白色固体としてビス(ブromo-2,6-ジメチルフェニル)クロロメタン (**18**) が得られた。

収量 3.7 g

収率 99%

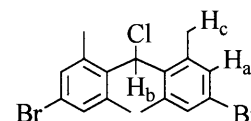
形状 白色固体

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

7.15 (s, 4H, H_a)

6.51 (s, 1H, H_b)

2.29 (s, 12H, H_c)



f) エチル *N*-[ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (**19**) の合成¹³⁾

ジムロート、等圧滴下ロート、Y 字管、塩化カルシウム管、撹拌子を備えた 100 ml ナス型フラスコにホウフッ化銀 (2.7 g, 13.3 mmol)、ウレタン(20 g, 222 mmol) をいれ、60 °C でウレタンが溶けるまで撹拌した。次に、ビス(ブromo-2,6-ジメチルフェニル)クロロメタン (**18**) (3.7 g, 8.9 mmol)、無水ジオキサン(60 ml) を等圧滴下ロートにいれ滴下し、一晚 100 °C で還流した。反応溶液を室温まで冷却した後自然ろ過し、クロロホルムで抽出し、水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体としてエチル *N*-[ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (**19**) が得られた。

収量 3.7 g

収率 89%

形状 茶色固体

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

7.12 (s, 4H, H_a)

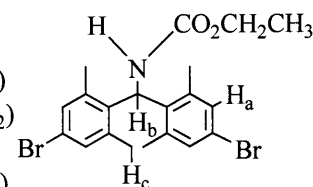
6.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H_b)

4.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, NH)

4.16 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2)

2.14 (s, 12H, H_c)

1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3)



g) エチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (**20**) の合成¹³⁾

アルゴンバルーン、コールドフィンガー、セプタムラバー、撹拌子を備えた枝付き試験管にエチル *N*-[ビス(4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (**19**) (0.3 g, 0.64 mmol)、ヨウ化銅(12 mg, 0.064 mmol)、ヨウ化ナトリウム(0.48 g, 3.2 mmol) をいれ、4 時間真空乾燥し、アルゴン置換した。次に、無水ジオキサン(1.5 ml)と *N,N'*-ジメチルエチレンジアミン(12 μl , 0.13 mmol) を加え、3 日間 100 °C で還流した。反応溶液を室温まで冷却した後カラムクロマトグラフィー(アルミナ、クロロホルム)を行い、金属を取り除き、ろ液を溶媒留去、真空乾燥したところ、茶色固体としてエチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (**20**) が得られた。

収量 0.36 g

収率 100%

形状 茶色固体

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)

7.32 (s, 4H, H_a)

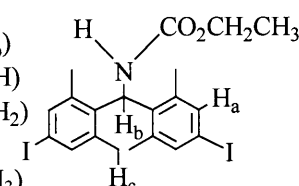
6.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_b)

4.88 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, NH)

4.15 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2)

2.11 (s, 12H, H_c)

1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3)



h) ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (21)の合成¹³⁾

塩化カルシウム管、尿素トラップ、撹拌子を備えた 50 ml ナス型フラスコにエチル *N*-[ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)メチル]カルバメート (20) (0.30 g, 0.51 mmol)、無水酢酸(12.0 ml)と酢酸(8.0 ml)をいれ 0 °C に冷却し、4 回に分けて 15 分おきに亜硝酸ナトリウム(0.7 g, 10 mmol) を入れ一晩撹拌した。その後反応溶液を氷に注いで、ジエチルエーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液、及び水でよく洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると黄色固体が得られた。

続いて、アルゴンバルーン、吸引栓、撹拌子を備えた 50 ml ナス型フラスコに、得られた黄色固体、無水テトラヒドロフラン(15 ml)を入れ、撹拌しながらアルゴン置換を行った。反応フラスコを-15 °C まで冷却したあと、カリウム *tert*-ブトキシド(0.25 g, 2.00 mmol)をいれ、室温で一晩撹拌した。その後、反応溶液に水を加え、ジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを低温カラム精製(アルミナ、ヘキサン)、GPC 精製(モニター波長: 300 nm, 9 cycles)すると、赤色固体としてビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (21) が得られた。

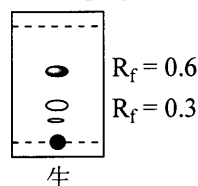
収量 0.11 g

収率 42%

形状 赤色固体

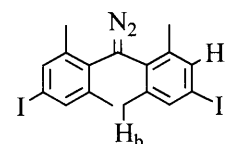
IR (neat, cm⁻¹)
2922, C-H
2043, C=N₂

TLC check
(Hexane:CH₂Cl₂ = 1:1)

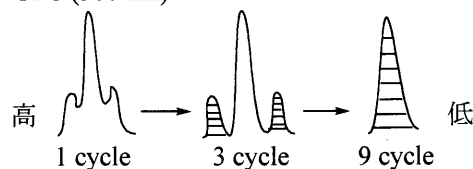


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

7.42 (s, 4H, H_a)
2.04 (s, 12H, H_b)



GPC (300 nm)

i-1) ポリ(ジアゾ)化合物 2a-1 の合成

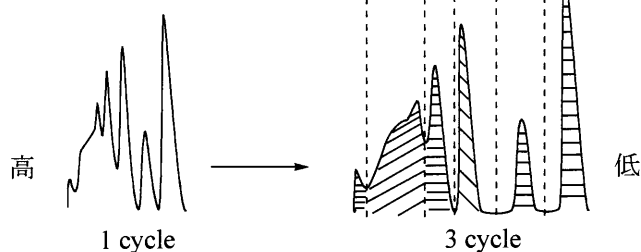
水素/窒素 (1/1)バルーン、コールドフィンガー、撹拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(11) (6.6 mg, 18 μmol)、ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (21) (18 mg, 36 μmol)、(Ph₃P)₂PdCl₂ (4.0 mg, 10 μmol)、ヨウ化銅 (2.0 mg, 10 μmol)を入れ、水素/窒素(1/1)混合気体で置換した。そこに無水トリエチルアミン (2.0 ml)を加え水素/窒素(1/1)混合気体で置換をした後、30 °C で撹拌した。一晩撹拌後、溶媒留去し、カラムクロマトグラフィー (アルミナ、クロロホルム)し、ろ液を溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長: 300 nm, 2 cycles)すると Fr1 の部分が赤色固体として得られ、これをポリ(ジアゾ)化合物 2a-1(Fr 1)とした。また Fr 2 の部分をさらに精製し、その高分子側をポリ(ジアゾ)化合物 2a-1(Fr 2)とした。

2a-1(Fr 1):収量 0.80 mg

形状 赤色固体

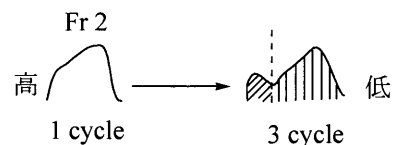
GPC (300 nm)

Fr 1 Fr 2 Fr 3 Fr 4 Fr 5 Fr 6



2a-1(Fr 2):収量 0.50 mg

形状 赤色固体

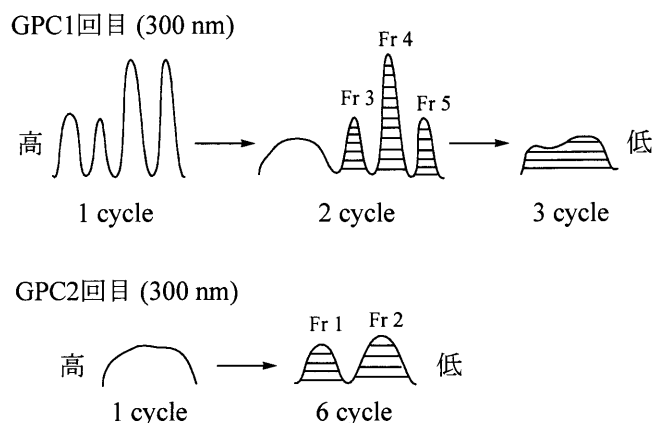


i-2) ポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** の合成

水素/窒素 (1/1)バルーン、コールドフィンガー、撹拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル)ジアゾメタン(**11**) (4.4 mg, 12 μ mol)、ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル)ジアゾメタン (**21**) (12 mg, 24 μ mol)、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (4.0 mg, 10 μ mol)、ヨウ化銅 (2.0 mg, 10 μ mol)を入れ、水素/窒素(1/1)混合気体で置換した。そこに無水トリエチルアミン (1.0 ml)を加え水素/窒素(1/1)混合気体で置換をした後、30 $^{\circ}\text{C}$ で撹拌した。一晩撹拌後、溶媒留去し、カラムクロマトグラフィー (アルミナ、クロロホルム)し、ろ液を溶媒留去、真空乾燥すると赤色固体が得られた。これを GPC 精製 (1 回目、モニター波長: 300 nm, 3 cycles)し、さらに GPC 精製 (2 回目、モニター波長: 300 nm, 6 cycles)すると Fr1 の部分が赤色固体として得られ、これをポリ(ジアゾ)化合物 **2a-2** とした。

収量 0.50 mg

形状 赤色固体



3-2-3 ポリ(ケトン)化合物 **2c** の合成

j) ビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (**22**) の合成¹³⁾

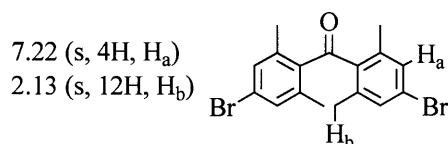
吸引栓を備えた 50 ml ナスフラスコにビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)メタノール (**17**) (0.10 g, 0.25 mmol)、アセトン(10 ml)をいれ室温で撹拌し、水(4.0 ml)、濃硫酸(1.6 ml)に溶かした酸化クロム(VI)(80 mg, 0.8 mmol)を加え室温で45分間撹拌した。イソプロピルアルコール(62 μ l, 0.8 mmol)を加え溶媒留去した。その後、ジエチルエーテルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体としてビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (**22**) が得られた。

収量 80 mg

収率 81%

形状 茶色固体

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)



k) ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (23) の合成¹³⁾

アルゴンバルーン、コールドフィンガー、セプタムラバー、攪拌子を備えた枝付き試験管にビス(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (22) (0.30 g, 0.76 mmol)、ヨウ化銅(15 mg, 0.076 mmol)、ヨウ化ナトリウム(0.57 g, 3.8 mmol)をいれ、4 時間真空乾燥し、アルゴン置換した。次に、無水ジオキサン (1.0 ml) と *N,N*-ジメチルエチレンジアミン(14 μ l, 0.15 mmol) を加え、2 日間 100°Cで還流した。反応溶液を室温まで冷却した後アルミナで銅を取り除き、ろ液を溶媒留去、真空乾燥したところ、ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (23) が淡黄色固体として得られた。

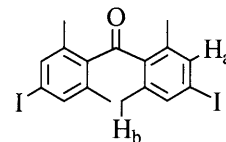
収量 0.34 g

収率 92%

形状 淡黄色固体

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

7.44 (s, 4H, H_a)
2.10 (s, 12H, H_b)



l) ビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (24) の合成

吸引栓を備えた 50 ml ナスフラスコにビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル)メタノール (6) (0.30 g, 0.39 mmol)、アセトン(10 ml)をいれ室温で攪拌し、水(4.0 ml)、濃硫酸(1.6 ml)に溶かした酸化クロム(VI)(80 mg, 0.8 mmol)を加え室温で 45 分間攪拌した。イソプロピルアルコール(62 μ l, 0.8 mmol)を加え溶媒留去した。その後、ジエチルエーテルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体としてビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (24) が得られた。

収量 0.21 g

収率 71%

形状 茶色固体

m. p. 200.0-201.1 °C

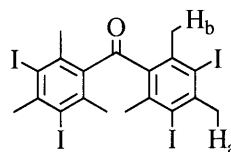
IR (KBr disk, cm⁻¹)

2921, C-H

1667, C=O

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm)

3.04 (s, 4H, H_a)
2.35 (s, 12H, H_b)



EI-MS

770 (M⁺: 7%)

755 (M⁺ - CH₃: 11%)

644 (M⁺ - I: 100%)

628 (M⁺ - I - O: 8%)

HR-MS

C₁₉H₁₈OI₄

obs. 769.7555

calc. 769.7538

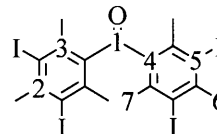
¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ (ppm)

200.0 (1) 107.7 (5)

146.9 (2) 39.7 (6)

139.5 (3) 29.0 (7)

139.2 (4)



m) ビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル] ケトン (25) の合成

水素/窒素 (1/1)バルーン、コールドフィンガー、攪拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジヨード-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (24) (0.10 mg, 0.13 mmol)、(Ph₃P)₂PdCl₂ (10 mg, 25 μ mol)、ヨウ化銅(5.0 mg, 25 μ mol)を入れ水素/窒素置換した。そこに無水トリエチルアミン (5.0 ml)を加え、水素/窒素(1/1)混合気体で置換した。そこにトリメチルシリルアセチレン (0.12 ml, 0.80 mmol)を加え 30 °Cで攪拌した。一晩攪拌後、溶媒留去し、カラムクロマトグラフィー (アルミナ、クロロホルム)し、ろ液を溶媒留去、真空乾燥すると茶色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長:300 nm, 9 cycles)すると茶色固体としてビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル] ケトン (25) が得られた。

収量 68.3 mg

収率 81%

形状 茶色固体

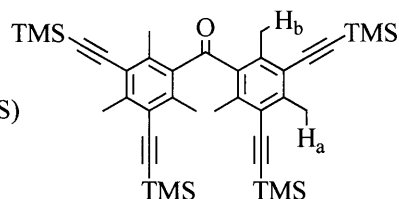
m. p. 188.1-190.4 °C

IR (KBr disk, cm^{-1})

2959, C-H

2148, $\text{C}\equiv\text{C}$ 1647, $\text{C}=\text{O}$ ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)2.59 (s, 4H, H_a)2.28 (s, 12H, H_b)

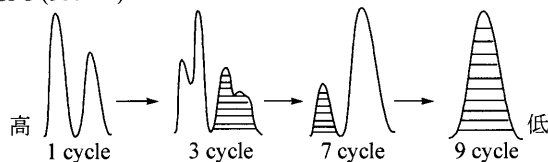
0.25 (s, 36H, TMS)

**EI-MS**651 (M^+ : 5%)636 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$: 100%)563 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{TMS}$: 4%)548 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{TMS}$: 17%)**HR-MS** $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{OSi}_4$

obs. 650.3350

calc. 650.3252

GPC (300 nm)

 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ (ppm)

145.3 (1)

139.2 (2)

138.7 (3)

122.7 (4)

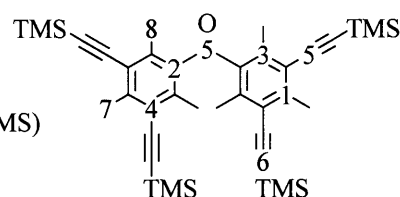
103.8 (5)

101.9 (6)

20.6 (7)

19.4 (8)

0.0 (TMS)

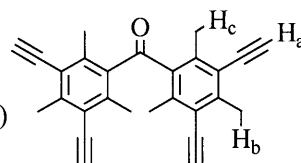
**n) ビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (26) の合成**

サンプルビンにビス[3,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)-2,4,6-トリメチルフェニル] ケトン (25) (30 mg, 46 μmol)、メタノール (1.0 ml)、テトラヒドロフラン (0.5 ml)を入れ室温で攪拌した。そこに炭酸カリウム (37 mg, 0.27 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。TLC checkで原料の消失を確認した後、ジエチルエーテルで抽出し、エーテル層を塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去、真空乾燥すると黄色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長:300 nm, 4 cycles)すると黄色固体としてビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (26) が得られた。

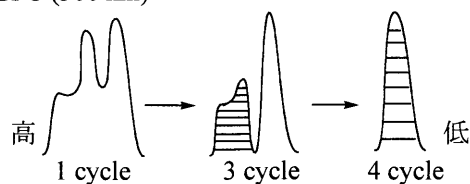
収量 10 mg

収率 58%

形状 黄色固体

 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm)3.53 (s, 4H, H_a)2.59 (s, 4H, H_b)2.28 (s, 12H, H_c)

GPC (300 nm)

**o) ポリ(ケトン)化合物 2c の合成**

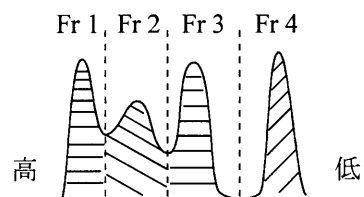
水素/窒素 (1/1)バルーン、コールドフィンガー、攪拌子を備えた枝付き試験管にビス(3,5-ジエチニル-2,4,6-トリメチルフェニル) ケトン (26) (10 mg, 27 μmol)、ビス(4-ヨード-2,6-ジメチルフェニル) ケトン (23) (27 mg, 54 μmol)、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (2.0 mg, 5.0 μmol)、ヨウ化銅 (1.0 mg, 5.0 μmol)を入れ、水素/窒素(1/1)

混合気体で置換した。そこに無水トリエチルアミン (2.0 ml)を加え、水素/窒素(1/1)混合気体で置換した
をした後、30 °Cで攪拌した。一晩攪拌後、溶媒留去し、カラム精製 (アルミナ、クロロホルム)し、ろ液を溶
媒留去、真空乾燥すると黄色固体が得られた。これを GPC 精製 (モニター波長:300 nm, 1 cycles)すると
Fr1 が黄色固体として得られた。これをポリ(ケトン)化合物 **2c** とした。

収量 2.2 mg

形状 黄色固体

GPC (300 nm)



参考文献

- 1) H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2149.
- 2) a) H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Hirai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 873.
 b) H. Tomioka, K. Hirai, C. Fujii, *Acta. Chem. Scand.*, **1992**, 46, 680.
 c) H. Tomioka, K. Hirai, T. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1285.
 d) H. Tomioka, T. Watanabe, M. Hattori, N. Nomura, K. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 475.
 e) G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5618.
 f) T. Itoh, Y. Nakata, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, ASAP.
- 3) a) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chem. Acta.*, **1978**, 47, 297.
 b) D. J. Klein, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 299.
- 4) Y. Aoki, A. Imamura, *Int. J. Quant. Chem.*, **1999**, 74, 491.
- 5) H. Tomioka, M. Hattori, K. Hirai, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1106.
- 6) Y. Ohtsuka, T. Itoh, K. Hirai, H. Tomioka, T. Takui, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 847.
- 7) T. Itoh, T. Maemura, Y. Ohtsuka, Y. Ikari, H. Wildt, K. Hirai, H. Tomioka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2991.
- 8) W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 109.
- 9) K. Hirai, E. Kamiya, T. Itoh, H. Tomioka, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1847.
- 10) 神谷英依子, 三重大学修士論文 (2005).
- 11) 野田智久, 三重大学卒業論文 (2004).
- 12) 壁谷隆一, 三重大学卒業論文 (2002).
- 13) 平岡亜希子, 三重大学卒業論文 (2004).
- 14) a) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2147.
 b) K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 1483.
- 15) T. Itoh, Y. Jinbo, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1650.

謝辞

本研究を行うにあたり、親身にご指導並びに御教授を賜った富岡 秀雄教授（現；三重大大学名誉教授、愛知工業大学 応用化学科 客員教授）に厚く御礼申し上げます。また、有機化学及び化学全般に関する基礎知識についてご指導して頂いた北川 敬一教授に御礼申し上げます。さらに、実験の指導、合成経路や反応機構の考察などご指導くださった平井 克幸助教授（三重大学生命科学研究支援センター）に深く感謝いたします。そして、直接実験操作などの指導、助言などをご協力くださった伊藤 哲二博士に深く感謝致します。また、4 ヶ月間と短い間でしたが化学に関することから日常の英会話まで広くご指導頂いた鐘 文聖教授(台湾国立交通大学)にも御礼申し上げます。

実験に関してだけでなく研究生活においても親身になって励まし、勇気づけて下さるなど、温かく支えて下さった黒田 裕也さん、沢田 朋依さん、高田 晃さん、中根 徳雄さん、松野 真佳さん、神谷 英依子さん、櫻井 範和さんに心から感謝致します。そして、共に励まし合いながら実験を行い、協力して頂いた平岡 亜希子さん、宮島 明子さんに感謝します。また、先輩の役目を十分果たせませんでしたでしたが楽しく接してくれた赤崎 将くん、東 慎太郎くん、河合 千波さん、近藤 浩太くん、林 良治くん、堀切 伸悟くん、宮崎 友貴くん、山田 聡美さんに感謝します。また、4 年生の秋江 大輔くん、岸本 眞一郎くん、田中 祥平くん、中村 幸樹くん、蜂須賀 亜依さん、早川 幾麻くん、水野 綾さん、山口 剛くんには、1 年間と短い付き合いでしたがお世話になりました。そして、事務的な面でお世話になった中西玲子さん、宮嶋 景子さんに御礼申し上げます。

最後になりましたが、大学生活 6 年の間、経済的、精神的な面でいつも支えになってくれた家族に心から感謝いたします。

2007 年 3 月 野田 智久