



## 「不安定な有機分子を安定化して材料に用いる試み」

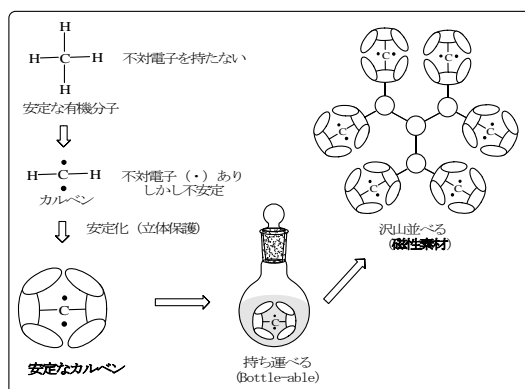
(平成 12～16 年度特別推進研究「三重項有機分子の安定化とその複合化による磁性分子素材の構築」)

所属・氏名：三重大学工学部・名誉教授 富岡 秀雄  
(現所属：三重大学名誉教授/愛知工業大学客員教授)

### 1. 研究期間中の研究成果

#### ・背景

有機分子は磁性を示さない。それは有機分子が磁石のもとになる、結合に関与しない電子(不対電子)を持たないからである。有機分子の結合を切ると不対電子が現れるので、これを沢山並べれば、有機磁性分子素材をつくるのが可能である。しかし、このような有機分子は非常に不安定であり、材料としては使うことができない。本研究は、不対電子を2個持つカルベンという非常に不安定な分子を、化学的手法を駆使して持ち運べる(Bottle-able)くらい安定化し、それを並べて磁性素材に導くことを目的とした。



#### ・研究内容及び成果の概要

不対電子は地球のように自転していると仮定すると、右回りと左回りが可能であり、これをスピンという。2個の不対電子を持つカルベンは、スピンの向きが異なる場合(一重項という)と同じ場合(三重項という)があるが、磁性は三重項にしか現れない。従って、本研究では三重項カルベンのみを安定化する必要がある。このためには不対電子が反応しないように立体的に大きなグループで覆い隠す(立体保護という)方法が最適である。この方法によって、通常は瞬間的(10<sup>-9</sup>秒以内)に消失するカルベンを、室温でも1週間は存在するほど安定化することができた。そして、このような安定なカルベンを沢山ならべる方法も開発した。

### 2. 研究期間終了後の効果・効用

#### ・研究期間終了後の取組及び現状

磁性を示す分子素材のユニットとして、より好ましい構造の安定な三重項カルベンを合成するために、新たな保護基を提案し、開発した。また、磁性材料に導くための合成的な手法の改善と開発を行った。

#### ・波及効果

基礎学術分野の限られた分野に留まっていた不安定な分子でさえ、化学的な手法を用いれば、安定化でき、分子素材のユニットとして利用できることを示した。それによって、従来の有機分子では実現できない物性を持つ材料への道が開けることを示した。

#### 【科学研究費補助金審査部会における所見】

本研究は、不安定な三重項カルベンを単離する極めて挑戦的な研究である。研究期間中に、有機合成における立体保護・共鳴安定化などの手法を駆使し、本来非常に不安定であるとされていた有機化合物の三重項状態の半減期を飛躍的に延ばすことに成功しており、学術的に意義があり評価される成果である。例えば、新規ジフェニルカルベン化合物は、三重項が室温溶液中で約一週間の半減期をもち、これは同系列の化合物において前例のない長寿命である。さらに本研究では、この基盤的知見を基に有機化合物による分子性磁性素材の構築も視野に入れている。

研究代表者は研究期間終了直後に定年退職したため、その後、代表者自身が当該研究を直接的に進展させてはいないものの、研究期間・中、並びに研究終了後を通して、多くの国内・国外の招待講演や著書の執筆など行っており学界への貢献は非常に高い。当該研究については、研究分担者が継続研究をすすめており、研究代表者との共著で国内外で評価の高い学術論文や総説を報告している。研究期間で得られた学術成果を基に、電子状態の視点から磁性材料としての可能性を探る設計・展開を試みている。例えば、ポリジアゾ化合物の光分解やポリヘテロ芳香族化合物を用いることで多重項が安定なカルベン形成への方法論を導いており、有機分子による新たな磁性体構築への先駆けとして特筆すべき成果である。研究計画に関与した他の若手研究者は、それぞれ独立した研究者として新たな研究を展開している。日本国内で教授のポジションを得た者が複数名、国外の大学で教授として活躍している研究者もおり、本研究により順調な人材育成が行われたことが伺われる。

本研究は物理有機化学の基礎分野の一つであるため、論文の引用数は必ずしも高くないものの、教科書にも載る重要論文として今後も長期間引用される可能性がある。その成果は、三重項ドラジカル科学および磁性分子集合体の電子状態に対する物理有機化学の展開を通して有機強磁性体素子開発の学術的基盤となるもので、本研究に携わった研究者を通して当該研究分野が一層発展していくことを期待する。