

学位論文の要約

題目 Development of Fused Porphyrins with Unpaired Electrons and/or Chirality
(不対電子や掌性を有する縮環ポルフィリンの創出)

氏名 加藤 研一

1. 序論

π 共役系は有機材料科学の中核を担う機能性ユニットである一方で、炭素原子を中心とする sp^2 混成状態の第 2 周期典型元素から構成されるために、その多くが平面的で閉殻電子構造をとる。一般に対称性を破ることで新たな機能が付与されるため、掌性や不対電子を有する化合物が近年精力的に研究されている。炭素中心ラジカルは 3 価で非局在化したスピン密度分布を示すために強い相関を持った多機能性分子の構築に効果的であるが、酸素に対する安定性などに課題がある。本論文に先行する研究において著者は、ポルフィリンに対する洗練された周辺修飾法およびその優れたラジカル安定化能力を活用することで、ジフェニルメタンとポルフィリンの縮環に基づく極めて安定な中性ラジカルを合成した。本論文では、 π 共役断片とポルフィリンを縮環させる手法を拡張し、掌性を付与した類縁体および効果的に相関した複数スピン系への展開を行った。

2. ポルフィリンに基づく空気中でも安定ならせん型ラジカル

キラル光学特性を併せ持つラジカル分子は魅力的であるが、キラルならせん π 電子系にスピン密度を非局在化させた中性ラジカルの報告はわずか 3 例のみで、それらはいずれも空気中・溶液中での取り扱いが困難なものであった。著者はジフェニルメチル縮環ポルフィリン構造に基づくことで、らせん構造に非局在化したスピン密度分布を有し、かつ空気下でも安定な中性ラジカル種の合成に初めて成功した。得られた分子は、ナフタレンへの π 伸長の結果として [6]ヘリセンを部分構造に持つとともに、高い安定性ゆえにキラルカラムを用いた光学分割がラジカル種そのものに対して適用可能であった。分離された光学異性体の組は、互いに鏡像の関係となる円偏光二色性を SOMO の関与する遷移である 1300 nm 付近まで示した。

3. 3 つのポルフィリンが縮環した π 共役系に基づく安定なトリメチレンメタン三重項ジラジカル

トリメチレンメタン (TMM) は最も単純な非ケクレ型ジラジカルであり、スピンのペアとなる大多数の有機化合物とは対照的に、三重項を最安定状態に持つ。この特異な電子状態や反応性は古くから注目を集めてきたが、TMM は極めて反応活性で極低温下でのみ安定に存在可能である。これまでに知られていた安定な TMM 類縁体は、反応点である TMM 末端のメチレンをベンゼン環に組み込んだものであった。これに対して著者は、ポルフィリンとの縮環によって炭素中心ラジカルを安定化する戦略に基づき、空気中での取り扱いや固体状態での保存に堪えるだけの熱的・化学的安定性を示す TMM の合成を達成した。温度可変 SQUID 磁気測定においては、TMM の電子構造に特徴的な強力なスピン間強磁性相互作用を反映して 350 K においても磁化率と絶対温度の積 (χT) が減少しない三重項基底の磁性を示し、熱励起一重項の寄与が無視できる稀有な分子であることがわかった。

4. メタおよびパラフェニレンジアミン縮環ポルフィリン二量体：合成およびジカチオンジラジカルにおける分子内磁性相互作用

スピン密度の非局在化は安定性の向上のみならず、分子磁性の制御においても重要な役割を担うことができる。本章では、2つの窒素原子をメタおよびパラの位置関係で精密に埋め込んだポルフィリン二量体を合成し、シリカゲルによる精製が可能なほどの高い安定性を有するジカチオン種へと変換した。これらの分子内スピン間相互作用を温度可変 SQUID 磁気測定によって調査したところ、2つの窒素原子の位置関係に応じて強磁性・反強磁性的となること、またパラ体においても明確な開殻性を持つことがわかった。通常パラフェニレンジアミンのジカチオン種は ESR 信号や常磁性を示さない閉殻化合物であり、炭素-窒素結合をねじる、または 2つの窒素原子を隔てるスペーサーをより長いものに変更することで開殻性を発現することがこれまでに報告されていた。本章で得られた知見は、パラフェニレンジアミニウムジカチオンの潜在的な開殻性を引き出す第三の手法として、周辺部へのスピン密度の非局在化が有効であることを示した点で重要である。

5. らせん状にねじれたベンゼン-1,3,5-トリアミン縮環ポルフィリン二量体

4章のメタフェニレンジアミン縮環ポルフィリン二量体を得る反応を検討する中で、らせん状にねじれた異性体が同時に生成することがわかったため、ベンゼン-1,3,5-トリアミンを用いて同様の反応を行ったところ、一段階の簡便な反応で二量体が選択的に合成されることを見出した。4章で合成した電荷中性の二量体と比較しながら、らせん状にねじれた二量体の光学・電気化学特性を評価し、大きく摂動を受けた電子構造を明らかにした。