

# 学位論文の要約

題目 Chemistry of Stable Open-shell Porphyrinoids  
(安定な開殻ポルフィリン類縁体の化学)

氏名 清水 大貴

## 1. 序論

ポルフィリン類縁体は生体中においてガス輸送や酵素反応、光合成など重要な機能の活性中心を担う化合物群である。シトクロム P450 での触媒反応や光化学系での光捕集においては、ポルフィリン類縁体のラジカル（イオン）が単寿命の中間体として重要な役割を果たしていることが知られている。著者は修士課程の研究において見出したポルフィリンのラジカル安定化能力に着目し、博士後期課程ではその一般性の検討、機能化からラジカル以外の不安定化学種の安定化への展開までを行ってきた。以下に具体的な内容を示す。

## 2. メゾニトロ、メゾアミノおよびアゾサブポルフィリンの合成と物性評価

メゾフリーサブポルフィリンのニトロ化および続く還元反応によってメゾニトロサブポルフィリンとメゾアミノサブポルフィリンが得られた。メゾアミニルラジカルの発生を目指してこのアミノサブポルフィリンを  $\text{PbO}_2$  によって酸化したところ、2つのサブポルフィリンのメゾ位がアゾ基で架橋されたアゾサブポルフィリンが高収率で得られた。この反応の中間体としてアミニルラジカルの存在が示唆され、その安定化のためには二量化を阻害する必要があることが明らかとなった。

## 3. 安定なサブポルフィリン-メゾアミニルラジカルの合成と物性評価

2章で発生が示唆されたメゾアミニルラジカルの二量化を防ぐため、窒素上に嵩高い置換基を有するサブポルフィリン-メゾアミニルラジカルを合成した。その結果、空気や水に安定なアミニルラジカルが得られた。これは隣接したヘテロ原子のない安定なアミニルラジカルとしては3例目となる。磁気や光学、電気化学特性は対応するオキシラジカル種と類似していることが分かった。

#### 4. 安定な高スピントリアミニルラジカル縮環ポルフィリン三量体の合成と物性評価

無機化合物と比較して、共役型有機オリゴラジカルは大きな交換相互作用を有し、またその相互作用を分子構造によって精密に制御できるのが特徴である。また、高スピン化学種は基礎学術的に研究が進んでいないのみならず、単分子磁石など磁性材料への応用にも魅力的である。しかし、複数のスピン中心を強磁性的に相互作用させた高スピンラジカルは一般に極めて反応性が極めて高く、その実現は困難であった。申請者はポルフィリンの高いラジカル安定化能力に着目し、ポルフィリン縮環ベンゼン 1,3,5-トリアミニルラジカルを設計・合成したところ、シリカゲルでの分離が可能ほど安定なトリラジカルを得た。SQUID および ESR を用いた磁気測定により、 $J/k_B = +125 \text{ K}$  の大きなスピン間相互作用を有する基底高スピン( $S = 3/2$ )化学種であることを明らかにした。

#### 5. 外部刺激でスピncrossオーバーが誘起される高スピンニッケル(II)二核錯体

ポルフィリンは中心に様々な元素を取り込むことで容易に錯体を形成できる。上述したポルフィリンラジカルに磁性金属を導入した際には配位子であるポルフィリン $\pi$ ラジカルとの磁氣的相互作用に興味を持たれる。特に Ni(II)錯体は軸配位子により誘起されるスピncrossオーバーにより、スピン状態をスイッチングできることが知られており、魅力的である。そこで、ジポルフィリニルアミニルラジカル-Ni(II)錯体を合成したところ、軸配位子がない状態ではアミニルラジカルに由来する二重項( $S = 1/2$ )状態であるのに対し、軸配位子を添加した場合には2つの高スピン Ni(II)をラジカルが強磁性的に架橋した六重項状態( $S = 5/2$ )となった。この変化が可逆的であることも明らかにしており、これはラジカル-磁性金属錯体の酸化還元によらないスピン状態制御として初の例である。

#### 6. 安定ナイトレニウムイオン (カルベン窒素等電子体) に関する研究

ナイトレニウムイオンはカルベンの窒素等電子体であり、生化学や合成化学上の重要な反応中間体である。非常に電子不足であり反応性が高いことから、その安定化には窒素中心に直接アミノ基を結合させる方法のみが知られていた。本研究では安定なジポルフィリニルアミニルラジカルを合成し、これを一電子酸化したところ対応するナイトレニウムイオン種が良好な収率で得られた。このナイトレニウムイオンはシリカゲルでの精製が可能であるほか、高温条件やメタノール中でも安定であることが明らかになった。これらは窒素中心に直接アミノ基が結合していないナイトレニウムイオンを初めて単離・構造決定した例である。また、アミニルラジカルのプロトン化によりナイトレニウムイオンが生じるなど興味深い現象も明らかになった。