

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13952

研究課題名(和文) 安定ポルフィリンメゾオキシラジカルの機能化学

研究課題名(英文) Functionalization of stable porphyrin meso-oxy radicals

研究代表者

大須賀 篤弘 (Osuka, Atsuhiko)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：80127886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポルフィリンメゾオキシラジカルのニッケル錯体を合成し、スピントロニクスオーバーにより非常に強い強磁性体を得ることができた。オリゴラジカルへの展開として、フェニレンスパーサーで繋いだジラジカル・トリラジカル種を合成し、その磁気物性を調査した。ポルフィリノイドラジカルの安定性についての一般性の検討として、安定アミニルラジカルの合成、高スピントリアミニルラジカルの合成、ヘリセン状・8の字型といった三次元構造をもつラジカル種の合成と物性解明をおこなった。また、アミニルラジカルの一電子酸化によって、カルベンと等電子体であるナイトレニウムイオン種の合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：A Ni(II) complex of porphyrin meso-oxy radical was synthesized. This complex exhibited ferromagnetic interaction in the solid-state upon pyridine coordination via spin-crossover. A series of phenylene-linked porphyrin meso-oxy-radical dimers and trimers were prepared and the magnetic behavior was investigated. To gain insights about the stability of porphyrinoid-based radicals, we synthesized stable subporphyrin aminyl radical, porphyrin aminyl radical, triaminyl triradical, helicene-embedded porphyrin radical, and radical cation of figure-of-eight shaped [37]octaphyrin. In addition, we synthesized a stable nitrenium ion through one-electron oxidation of the porphyrin aminyl radical.

研究分野：有機化学(物理有機化学)

キーワード：ポルフィリン 環拡張ポルフィリン 芳香族性 反芳香族性 カテナン

1. 研究開始当初の背景

安定有機ラジカルは不対電子に由来した磁性、開殻電子構造に由来する優れた酸化還元特性、項間交差による失活が無い二重項励起状態からの発光など魅力的な性質を持つことから、次世代の機能性材料として高い注目を集めている。研究開始段階では環拡張ポルフィリンからサブポルフィリンまでの広範なポルフィリノイドが有する優れたラジカル安定化能力が明らかになり始めていた。いずれのメゾオキシラジカルも化学的に極めて安定であり、通常の閉殻有機分子のように取り扱うことができる。とても単純な骨格であるにも拘らず高い安定性を有することは驚異的である。ポルフィリノイドは種々の金属と錯形成でき、また様々な官能基の導入や多量化が可能であるなど高い拡張性があるため、新たな機能性ラジカルプラットフォームとして大きく進展する可能性が高い状況にあった。

2. 研究の目的

ポルフィリノイドの有する高いラジカル安定化能力と高い拡張性に基づき、様々な機能性安定ラジカルを設計・合成する。これにより開殻ポルフィリン化学の新分野を開拓することが目的である。具体的にはポルフィリンメゾオキシラジカル金属錯体の電子状態や構造、配位特性を精査することから始め、環外周部の修飾による多量化やスピン状態を制御することによる機能化へと展開する。さらに、ラジカルに限らない不安定化学種の安定化にも挑戦する。

3. 研究の方法

(1) ラジカル安定化能力の一般性の検証

ポルフィリノイドのラジカル安定化能力の一般性について検討する。オキシラジカル以外にも窒素中心のアミニルラジカルや硫黄中心のチールラジカル安定化が可能であるかを調べる。

(2) 安定オリゴラジカルへの展開

ポルフィリンラジカル種の多量化により、スピン間相互作用を制御したオリゴラジカル種の合成を行う。特に、魅力的な磁気特性を有する安定高スピン化学種の設計・合成に取り組む。

(3) 安定ラジカル - 磁性金属錯体の合成

ポルフィリンラジカルを中心に磁性を有する金属を錯化させ、ラジカルと金属スピンとの間にはたらく磁気相互作用を精査する。中心金属のスピンクロスオーバー挙動を利用したスピン状態の制御法の確立も目指す。

(4) 特異なトポロジーを有する電子系に非局在化した安定ラジカルの創製

8の字型・メビウス型共役系やヘリセン型

構造といった特異なトポロジーやキラリティを有する電子系に非局在化したラジカルを創製する。具体的には構造を固定化した環拡張ポルフィリン錯体や、外部にヘリセン型骨格が縮環したポルフィリンにスピンが非局在化した安定ラジカルの合成に取り組む。

(5) ラジカルに限らない不安定化学種の安定化への挑戦

ラジカル以外の不安定化学種の安定化にポルフィリノイドが利用できるかを検討する。具体的にはカルベンや、その窒素等電子体であるナイトレニウムイオンの安定化に挑戦する。

4. 研究成果

(1) 安定アミニルラジカルの合成

窒素中心のラジカルであるアミニルラジカルはその安定化が難しく、直接結合したヘテロ元素による安定化のないアミニルラジカルは2例のみが知られていた。本研究ではジサブポルフィリニルアミンを酸化鉛(IV)によって酸化したところ、対応するアミニルラジカルが得られた。このアミニルラジカルは水やシリカゲルに対して安定であり、ポルフィリノイドの高いラジカル安定化能力がアミニルラジカルにも適用できることが明らかになった。

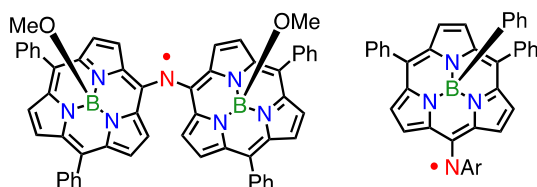


図1. 安定アミニルラジカル

(2) 安定オリゴラジカルの合成と物性評価

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、磁気特性は $S(S+1)$ 値に比例した大きさを持つことから、高スピン化学種は単分子磁石など磁性材料への応用に魅力的である。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。そこで、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。また熱励起二重項状態では3つスピンの向きが一意に決まらないスピンフラストレーション状態であることが示唆された。この他にもメゾ-メゾ結合ポルフィリンラジカル二量体の

ピラジカル性が中心金属によって制御できることなどを明らかにした。

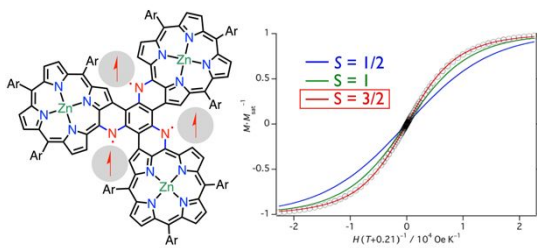


図2. 安定高スピントリラジカル

(3) Ni(II)のスピントスオーバーを利用したポルフィリンメゾオキシラジカル - 高スピン Ni(II)錯体の合成と物性評価

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ントスオーバーにより、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、ポルフィリンメゾオキシラジカル Ni(II)単核錯体について検討したところ、高スピン Ni(II)との相互作用は強磁性的であり、かつ非常に大きな値 ($350 \text{ K} < J$)を示すことが分かった。これは強い反強磁性相互作用を示すオクタエチル体とは対称的な結果である。本系は光応答性リンカーなどと組み合わせることにより、機能性 MRI 増感剤などへの応用も期待できる。

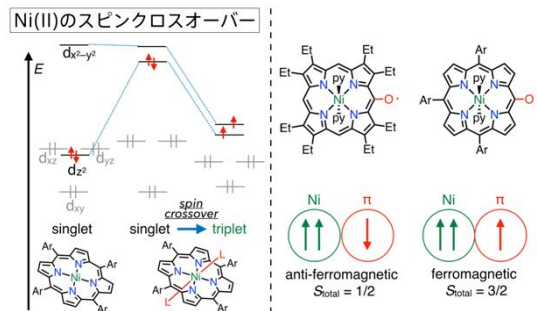


図3. メゾオキシラジカル高スピン Ni 錯体

(4) ヘリカルな共役系や 8 の字型共役系に非局在化した安定ラジカルの創出

これまでに合成されてきた非局在型ラジカルは、ほとんどの例で平面性の高い電子研にスピンの非局在化したものであった。一方で、ヘリセン様のキラリティや 8 の字型トポロジーといった特異な共役系骨格の構造が有機ラジカルの物性に及ぼす影響はほとんど調べられてこなかった。そこで本研究では外周部にヘリセン様構造を有するポルフィリンラジカルや、8 の字型に共役系を固定したオクタフィリン-ケイ素錯体のラジカルカチオンを設計・合成した。その結果、ヘリセン様部位を持つラジカルでは光学分割

にも成功し、近赤外領域にわたり円偏光二色性が発現することが明らかになった。また 8 の字型共役系に非局在化したオクタフィリン-ケイ素錯体のラジカルカチオンは 2000 nm 付近まで長波長化した吸収スペクトルを示すほか、溶液中では等方的な ESR シグナルを示すことが分かった。さらにこの研究を通し、オクタフィリンケイ素錯体が 38, 37, 36 電子系という 3 つの安定な電子状態を有することを明らかにした。

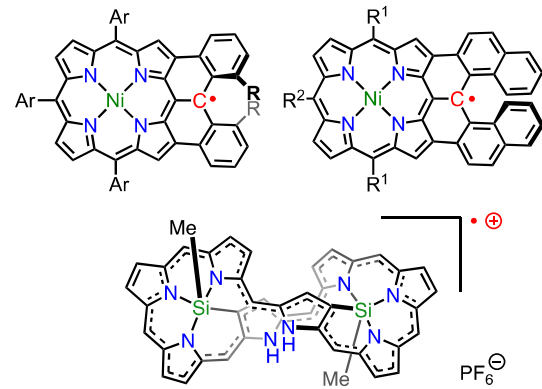


図4. メビウスおよび 8 の字型ラジカル

(5) 安定ナイトレニウムイオン種の合成

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ノラジカル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、アミノ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。

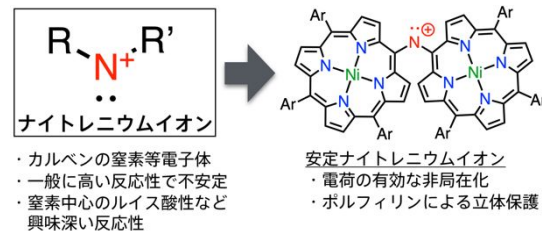


図5. 安定ナイトレニウムイオン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 40 件)

N. Fukui, W. Cha, D. Shimizu, J. Oh, K. Furukawa, D. Kim, A. Osuka, "Highly planar diarylamine-fused porphyrins and their

remarkably stable radical cations” *Chem. Sci.*, 2017, Vol.8, No. 1, pp. 189-199.

C. Stähler, D. Shimizu, Y. Yoshida, K. Furukawa, R. Herges, A. Osuka, “A Stable Ni(II) Porphyrin meso-oxy Radical with a Quartet Ground State” *Chem. Eur. J.*, 2017, Vol.23, No. 30, pp. 7217-7220.

D. Shimizu, K. Furukawa, A. Osuka, “Stable Subporphyrin meso-Aminyl Radicals without Resonance Stabilization by Neighboring Heteroatom” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, Vol.56, No. 26, pp. 7435-7439.

D. Shimizu, A. Osuka, “Porphyrinoids as a platform of stable radicals” *Chem. Sci.*, 2018, Vol. 9, No. 6, pp. 1408-1423.

K. Kato, K. Furukawa, T. Mori, A. Osuka, “Porphyrin-based Air-stable Helical Radicals” *Chem. Eur. J.*, 2018, Vol. 24, No. 3, pp. 572-575.

Y. Jun-i, N. Fukui, K. Furukawa, A. Osuka, “Metalation Control of Open-shell Character in meso-meso Linked Porphyrin meso-Oxy Radical Dimers” *Chem. Eur. J.*, 2018, Vol. 24, No. 7, pp. 1528-1532.

D. Shimizu, A. Osuka, “A Benzene-1,3,5-Triaminyl Radical Fused with Zn(II)-Porphyrins: Remarkable Stability and High Spin Quartet Ground State” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, Vol.57, No. 14, pp. 3733-3736.

S. Ishida, J. Kim, D. Shimizu, D. Kim, A. Osuka, “Synthesis of (bis)Silicon Complexes of [38], [37], and [36]Octaphyrins: Aromaticity Switch and Stable Radical Cation” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, Vol.57, No. 20, pp. 5876-5880.
他

〔学会発表〕(計 15 件)

A. Osuka “Stable porphyrinoid meso-oxy- and meso-aminyl radicals” *ISMSC-ISACS 2017*, University of Cambridge, UK

A. Osuka “安定ポルフィリンラジカルの化学” 東海カンファレンス 2017 in 静岡～相原理論 40 周年・芳香族科学の最前線～ 2017, B-nest 静岡市産学交流センター, 静岡

D. Shimizu, A. Osuka “Stable meso-aminyl radicals stabilized by Porphyrinoid” *ISMSC-ISACS 2017*, University of Cambridge, UK

D. Shimizu, A. Osuka “ポルフィリンによって安定化されたアミニルラジカル及びナイトレニウムイオンの合成と物性” 日本化学会第 98 春季年会, 2018, 日本大学
他

〔その他〕

ホームページ

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大須賀 篤弘 (OSUKA Atsuhiko)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80127886