

題目 Chemistry of Multiradicals Embedded in Cyclic Paraphenylene Units
(湾曲したパラフェニレンで繋がれたマルチラジカルの化学)

氏名 宮澤 友樹

不対電子を有する開殻性分子は、1900年に Gomberg がトリフェニルメチルラジカルの存在を確認して以降、そのユニークな電子構造・物性から今日でも研究が盛んに行われている。二つの不対電子をもつ開殻性分子は、ラジカル間の相互作用の強さにより、ビラジカルとジラジカルに分類することが出来る。二つのラジカル間の相互作用がほぼない時は、ビラジカルに分類され、二つの doublet 種として振る舞うと考えられる。一方、相互作用がある時はジラジカルに分類され、スピン状態により singlet または triplet 状態を形成する。さらにジラジカルは、局在型と非局在型の 2 種類に分類され、非局在化ジラジカルは、閉殻構造を描くことができるケクレ型と閉殻構造を書くことができない非ケクレ型の 2 種類に分類することが出来る。ケクレ型のジラジカルの例として、Thiele, Tschitschibabin, Müller 型の炭化水素が挙げられる。これらのジラジカルは、基底一重項状態を形成し、共鳴構造によって記述されるキノイド構造を構築することが出来る。小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップをもつキノイド構造は、高い酸化還元活性や可視光領域での光応答性を示すことが見出されており、光機能性色素や有機デバイスとして応用できる。一方、Schlenk の炭化水素に代表される non-disjoint の非ケクレ型のジラジカルは基底三重項状態を形成するため、その常磁性を利用した磁性材料への応用が期待出来る。電子のスピン状態は、その開殻性分子の物性に大きく寄与しており、そのスピン状態の制御は大きな研究課題と言える。

最も単純な芳香族炭化水素であるベンゼンは、二つの縮退した軌道を持ち、閉殻系として安定に存在している。このベンゼンの 1,4-位を徐々に湾曲させていくと、新たに縮退する軌道が生じるため、1,4 位にジラジカル性が発現することが示唆されている。分子を湾曲させていく手法として、環状構造を構築することが挙げられる。全てのベンゼン環がパラ位で結合し、環構造を形成したシクロパラフェニレン(CPP)は、特異な HOMO-LUMO ギャップを有することが報告されている。直鎖状分子では、分子を構成するベンゼン環の枚数が増加するにつれて、共役系が拡張し、エネルギーギャップは小さくなる。一方、CPP の場合、ベンゼン環の枚数が減少するにつれて、HOMO-LUMO ギャップが小さくなる。これは、環サイズの減少に伴って誘起されるジラジカル性により、キノイド構造の寄与が増加することに起因している。

本研究では、湾曲構造内のマルチラジカルについて着目した。環状内でのマルチラジカルにおいては、ラジカル間の共役系を介した結合相互作用に加えて、環構造によって誘起されるジラジカル性により、直鎖状よりも π 共役系の伸びたキノイド構造を発現が期待される。また、環状骨格内でのマルチラジカルの挙動に関する研究は少なく、どのようなスピン状態を形成するのか、またその物性や反応性については興味深いと言える。環状構造内でのマルチラジカルの発生は、アゾ分子(AZ)の光脱窒素反応を用いることを検討し、環状アゾ分子から発生したジラジカルやテトララジカルの挙動やスピン状態について調査を行った。最初に、アゾユニットを導入した環状分子の合成に着手した。シクロヘキサジエン骨格を導入した環状前駆体を合成し、この前駆体の Ni 触媒による分子内環化反応、続く、還元的芳香族化によって、6 枚のベンゼン環を有する環状モノアゾ分子を 11 ステップ、全収率 1%で達成した。環状モノアゾ分子の ^1H NMR スペクトル($\text{C}_6\text{D}_6/400$ MHz)において、アゾ骨格のメチル基に由来するシグナルが顕著に高磁場側(δ -2.36 and -0.49 ppm)に出現することが明らかになった。これは、環状構造を構築することにより、メチル基が隣接するベンゼン環の遮蔽効果を受けることに起因している。高い蛍光特性に由来して、環状モノア

ゾ分子の光脱窒素収率はかなり低いことが確認されたが、光照射によって脱窒素反応が進行することも確認されたため、光脱窒素反応で発生するジラジカルの捕捉を EPR 測定によって試みた。4 K において Hg ライトを 4 時間照射し続けることで、1650 G 付近のハーフフィールドの領域に三重項種に特徴的な $\Delta M_s = \pm 2$ の禁制遷移に由来するシグナルを観測することに成功した。この三重項種に特徴的なハーフフィールドのシグナルをモニターし、温度可変 EPR 測定によるシグナル強度プロット I と測定温度 T による I/T プロットを作成した。この三重項ジラジカルのシグナルは、30 K を境に次第に減少していくことから、ジラジカルは非常に高い反応性を持つことが明らかになった。4 K から 30 K までの値を用いた Bleaney–Bowers の式を用いた Fitting を行った結果、一重項-三重項ギャップ $\Delta E_{S-T} = -15.8 \pm 0.5 \text{ cal mol}^{-1}$ と算出され、直鎖では三重項基底であったジラジカルが、環構造に組み込むことによって基底一重項になることが明らかになった。量子化学計算を用いて、環サイズを変化させた際の環状ジラジカルの基底スピン状態についても調査を試みた。その結果、環サイズを大きくしていくと、直鎖ジラジカルと同様に基底三重項状態を形成するのに対し、環サイズを小さくしていくと ΔE_{S-T} 値がマイナスに大きくなり、基底一重項状態を形成することが明らかになった。4 枚のベンゼン環を有する環状ジラジカルにおいては、二次元での $\text{NICS}_{zz}(0)$ の計算において、面内芳香族性を有していることが示唆された。この面内芳香族性は、ACID 計算によって、時計回りに流れる環電流が確認されたことから示唆され、キノイド構造とジラジカルユニットの 1,3-位の p 軌道のホモ共役による特異な芳香族性の発現が明らかになった。特に、ベンゼン環 4 枚でのキノイド特性は、直鎖分子では構築できないため、その物性には興味を持たれたが、環サイズの小さい環状アゾ化合物の合成は非常に困難であった。そこで、テトララジカルへと拡張し、二つのジラジカルユニットを 4 枚ずつのベンゼン環で架橋したテトララジカルを設計した。テトララジカルにおいても、これまでの環状ジラジカル分子と同様に、環構造によって誘起されるジラジカル性の寄与により、ベンゼン環 4 枚でのキノイド特性の発現を期待した。その前駆体となる環状ビスアゾ化合物は、環状モノアゾ分子と同様の合成手法を用いることで 12 ステップ、全収率 0.03% で合成した。環状ビスアゾ化合物はアゾ骨格のシクロペンタン環の向きによって、二つの異性体 (syn, anti) が考えられるが、それらを単離することは困難であった。しかし、 ^{13}C NMR スペクトル ($\text{CDCl}_3/176 \text{ MHz}$) において、アゾ骨格のメチル基のシグナルに着目すると、二組のシグナル (17.06 and 17.48 ppm, 17.14 and 17.42 ppm) が確認でき、量子化学計算のから得られたシグナルとも良い一致を示し、それぞれの異性体の存在を確認することが出来た。また、 ^1H NMR シグナルの積分比から syn 対 anti の異性体の存在比は、約 2 対 1 であることが示唆された。環状ビスアゾ化合物の光照射によって生じる化学種の検出を行うために、低温下での EPR 測定を行なった。20 K において、UV ライトを 1 h 照射したところ、ゼロ磁場分裂定数 $|D/hc| = 0.045 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/hc| < 0.001 \text{ cm}^{-1}$ を持つ EPR シグナルが観測された。観測された EPR シグナルのスピン状態を決定するため、2D-pulse EPR 測定を試みた。20 K において、UV ライトを 10 h 照射した後、2D-pulse EPR 測定を行なったところ、19.4 MHz の共鳴周波数を持つ三重項種が観測され、五重項種のような高スピン種は観測されないことが明らかになった。通常の非制限法の開殻一重項状態の計算では、エネルギーや最適化された構造にも高スピン種の寄与が入っているため、このテトララジカルの基底スピン状態を予測することは困難であった。そこで、近似スピン射影法を適用し、スピン混入誤差を除いた Quintet, Triplet および Singlet 状態の間での最安定スピンの調査を試みた。その結果、ジラジカル内の相互作用は、強磁性相互作用 (J_{intra} は $+0.16 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり、ジラジカル間は、反強磁性相互作用 (J_{intra} は $-0.21 \text{ kcal mol}^{-1}$) となることが明らかになり、基底一重項状態を形成することが明らかになった。この挙動は、温度可変 EPR 測定によっても、基底一重項種であることが示唆され、矛盾がないことが示唆された。得られたエネルギーギャップからそれぞれのスピン種の存在比を算出したところ、Quintet 種は 30 K あたりから存在比をもち始める (population ≈ 0.001 at 30 K) ことが示唆されたが、30 K 以降はこのマルチラジカル種が不安定であり、そのため EPR 測定では、Quintet 種のシグナルは検出されなかったと考えられた。