

Title	架橋系分子内電荷移動化合物の合成と性質 : 軌道の対称性と電荷移動現象
Author(s)	矢持, 秀起
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24596">https://hdl.handle.net/11094/24596</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

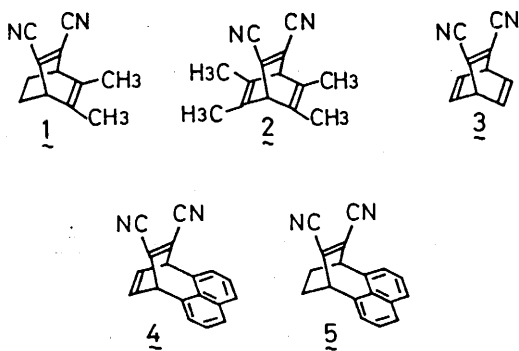
【10】

氏名・（本籍）	矢 持 秀 起
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 6 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 12 月 10 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	架橋系分子内電荷移動化合物の合成と性質 — 軌道の対称性と電荷移動現象 —
論文審査委員	(主査) 教授 村田 一郎 (副査) 教授 田仲 二郎 教授 三角 莊一 教授 小田 雅司

論 文 内 容 の 要 旨

Mulliken の理論が発表されて以来、電荷移動 (CT) 現象の理論的、及び実験的研究は、現在に至るまで数多く為されて来た。その初期において、Murrell は CT 遷移 (CTT) を理論的に二種類に分類した。すなわち CT 相互作用 (CTI) 対称許容な軌道間での CTT と、対称禁制な軌道間での CTT とに分類した。しかし、現在までに知られているほとんどすべての CT 錯体は、この前者のものである。

そこで、本研究は、未だ系統的に検討されたことのない、CTI 対称禁制な軌道間での CTT を示すモデル化合物を合成し、その物性を検討する目的を持って開始した。この時、ドナー、アクセプターの相対配置を作為的に決定する必要がある。そこで、両成分に大きな歪をかけることなく、かつ空間的に堅固に固定できる架橋系分子内 CT 化合物を対象として選んだ。



幾つかの試料を合成したが、その中で安定な結晶として存在し、かつ、CTI対称禁制な軌道間でのCTTによる吸収帯が、他の吸収帯から孤立したものとして、1、2、3がある。また、比較化合物として合成した、CTI対称許容な軌道間でのCTTが観測されるもののうち、同様の条件を満すものとして、4、5が得られた。

Murrellの考察によれば、CTI対称許容な軌道間でのCTTについては、その遷移モーメントは、ドナー、アクセプターを結ぶ軸に平行に現われ、CTI対称禁制な軌道間でのCTTは、これと直交する方向に分極することになる。このことを検証する為、物性検討の第一として、それぞれの代表、4、及び2について、偏光スペクトルの測定を検討した。その第一段階であるX線結晶構造解析を行なった(2については共同研究者による)。

また、CT吸収帯の強度に関する考察を行ない、Murrellの考えたintensity borrowingの機構を実験的に検証した。すなわち、彼の考え方に従えば、CT吸収帯の遷移モーメントは、四つの項の和として与えられ、うちふたつは、いわゆるCT力にかかわる項であり、他のふたつは、それぞれドナー、アクセプター局在励起吸収帯から借りて来る強度の寄与を示すものである。ところが、今回合成したCTI対称禁制となる化合物については、CT力は零となり、実質的にCT吸収帯の強度は、局在励起吸収帯より借りて来たものが主となる。

そこで、1、2、3の三種の化合物について、CT吸収帯の強度を比較した。実測値はこの順に強度が増大しており、この事実は、Murrellの提出していた式にあてはめて解釈できた。すなわち、二十余年に亘って放置されていたintensity borrowingの機構が、分子内CT化合物を用いることにより実験的に検証された。

## 論文の審査結果の要旨

古くから知られていた電荷移動(CT)現象はMullikenの理論が発表されて以来、多くの研究が行われてきた。その初期においてMurrellはCT遷移を二種類に分類した。すなわち、CT相互作用が対称許容な軌道間での遷移と、対称禁制な軌道間での遷移である。現在までに知られている殆んど総てのCT錯体は前者に属する。

矢持君は、三次元的な架橋骨格の中に電子供与体(D)と電子受容体(A)を適当に組込むことによって、CT相互作用が対称禁制な軌道間でのCT遷移を示し得る分子を作り得ることに着目し、この為の分子設計の一般則を導き出した。この指針に沿って各種のモデル化合物を合成してそのCT現象を詳細に検討した。MurrellによればCT相互作用許容な軌道間でのCT遷移モーメントはD-Aを結ぶ軸に平行となるのに対して、CT相互作用禁制な軌道間でのCT遷移モーメントはD-A軸に直交する方向となる。矢持君はCT遷移に対する置換基効果を巧みに利用することによってこの考えを初めて実験的に証明した。また更に確証を得るため、偏光スペクトル測定の実験的モデル化合物についてX線結晶構造解析を行った。更にCT遷移の強度に関する詳細な研究を行い、Murrellの考えたintensity borrowingの

機構を実験的に検証することに成功した。この結果、CT 相互作用禁制な軌道間でおこる CT 遷移は受容体 (A) の局在励起吸収帯からその強度を借りていることが明かとなった。これによって20余年に亘って放置されて来たintensity borrowingの機構が、矢持君の分子設計に基づいて合成された分子内CT 化合物によって確められたことになる。

以上の結果は、矢持君の優れた着想と実験、考察によってCT 現象の基本的問題を解決したものであり理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。