

Title	Multi-Stage Amphoteric Redox Hydrocarbons Containing Phnelalenyyl Units
Author(s)	久保, 孝史
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3119622
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

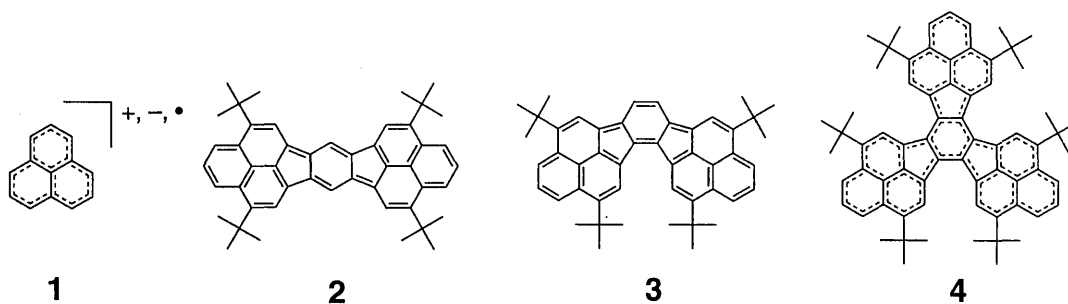
氏 名	久 保 孝 史
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 7 6 3 号
学位授与年月日	平成 8 年 12 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 有機化学専攻
学位論文名	Multi-Stage Amphoteric Redox Hydrocarbons Containing Phenalenyl Units (フェナレニル骨格を含む多段階両性レドックス系炭化水素に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中筋 一弘 (副査) 教授 小田 雅司 教授 高橋 成年

論 文 内 容 の 要 旨

単一成分の分子性有機伝導体の創出を目的として、私は高い両性度を有する化合物に着目し研究を行った。高い両性度を有するということは酸化も還元も共に受けやすいということである。一般の有機化合物では酸化状態（カチオン種）や還元状態（アニオン種）は不安定であり、安定化させるには何らかの工夫が必要である。そこで、容易にカチオン種、アニオン種を与えるフェナレニルに注目し、これを分子内に組み込めば安定な両性化合物が得られるのではないかと考えた。フェナレニル 1^{\bullet} は、ヒュッケル分子軌道法近似の基では非結合性軌道の一つ有するためカチオン、中性ラジカル、アニオンの3種の π 電子エネルギーが等しく、共に熱力学的に安定である。中性ラジカル 1^{\bullet} は酸化によりカチオンを、還元によりアニオンを容易に与え、 1^{\bullet} を中心に考えれば酸化側と還元側の二つの段階が存在することになる。この種の化合物は2段階両性レドックス（酸化還元）系に属すると呼ばれる。このフェナレニルを一分子内に複数個組み込めば、その分子は多段階両性レドックス系として振る舞うと期待される。この様な観点から、私は化合物3、4を合成し、化合物2も含めその物性評価を行った。

2、3はナフタレンを、4はデカサイクレンを出発物質として、非常に多くの段階を経て合成される。2、3、4の物性評価は主に、サイクリックボルタンメトリー、NMR、ESR、可視紫外スペクトル、発光スペクトルなどを用いて行った。また、得られたデータを分子軌道法を用いて詳細に検討し、分子軌道の概念からこれらの分子の挙動を説明することを行った。

これらの実験事実及び考察から2、3、4は当初の期待通り多段階両性レドックス系として振る舞うことが確認できた。2、3、4は酸化も還元も容易に起こり、発生させた化学種はいずれも非常に安定であった。特に4は同一分子がトリカチオン種、及びトリアニオン種を容易に与え、super-charged speciesの観点からも興味深い化合物である。これらの化学種では電荷や不対電子は主にフェナレニル骨格上で非局在化しており、このことがこれらの化学種の安定性に大きく貢献していると考えられる。つまり、フェナレニル骨格が多段階両性レドックスの性質を発現させるのに非常に重西な役割を果たしていることが明らかとなった。



論文審査の結果の要旨

一つの分子が酸化も還元も容易に行う分子は両性レドックス系とよばれる。このような両性酸化還元能を高度に且つ多段階で発現する多段階両性レドックス系を、中性ラジカルであるフェナレニルを基本骨格として分子設計・合成し、各種の性質を調べた。中でも、トリベンゾデカサイクレンと命名された安定な中性ラジカルは、1) 6段階の酸化還元挙動を示すこと、2) HOMO-LUMO ギャップが0.78 eV と極めて小さいこと、3) 電気的酸化還元反応によって合計7種の異なる化学種を与えることを確認し、4) さらに、7種全ての構造を電子スペクトル、NMR スペクトル、ESR スペクトル、などによって確認し、5) 分子軌道計算を併用して7種の化学種の特異性を解明した。本研究は、新しい多段階両性レドックス系を分子設計・合成によって実際に開発し、その7種のレドックス状態の特異性を明らかにしたものであり、基礎研究としての重要性のみならず、新しい物質開発のシーズをも提供した研究であり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。