



Title	EDAシクロファンの合成と物性
Author(s)	吉田, 美作
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32164
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

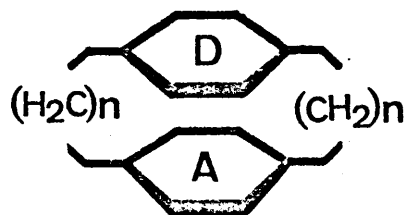
The University of Osaka

氏名・(本籍) 吉 田 美 作
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 第 4 5 4 8 号
 学位授与の日付 昭 和 54 年 3 月 24 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 EDAシクロファンの合成と物性

論文審査委員 (主査)
 教 授 三 角 莊 一
 教 授 中 川 正 澄 教 授 村 田 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電子供与性部分(D)と電子受容性部分(A)とからなるEDAシクロファンを用いて、蛍光状態における電子構造及び基底状態におけるCT相互作用に対するD, Aの配向効果について考察したものである。



まずシアノ基の置換したパラシクロファン類を合成

し、種々の溶媒中での蛍光及びナノ秒レーザーフォトリシス法により、以下の結果が得られた。

- (i) 蛍光極大は溶媒の極性の増加とともに可成りの深色移動を示し、Lippert-Mataga式からの逸出が観られた。
- (ii) 蛍光の量子収率は溶媒の極性の増大とともに減少した。
- (iii) $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルは、トルエン中とアセトニトリル中とでは、そのスペクトルが異なっていた。

これらの結果から、シアノ置換シクロファンの励起状態の電子構造は、溶媒の極性に依存していることが明らかとなった。

次に強い電子受容体である7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンをAとし、ベンゼン環、ナフタレン環及びジメトキシベンゼン環などイオン化電位の異なる種々のDを分子内に含むシクロファンを合成し、その吸収スペクトルの測定結果に基づいて、次の結論を得た。

- (i) 供与体のイオン化電位と、CT吸収極大波数との間には、良い相関が認められた。

- (ii) ジメトキシベンゼン環をDとする二層シクロファンは、既知のCTシクロファンの中で最も長波長部にCT吸収極大を与えた。またD・A配置の異なる三層TCNQシクロファンの三つの異性体では、D・Aの配向性の違いがCT安定化に顕著な差を及ぼさない。
- (iii) ナフタレンの1, 4位及び1, 5位に架橋を持つナフタレノTCNQシクロファンは、D・Aの重なり程度が可成り異なるにも拘わらず、CT安定化に顕著な差が認められない。

論文の審査結果の要旨

Electron Donor-Acceptor Complex (EDA錯体)の構造とCT相互作用の相関性については、従来理論と結晶構造、スペクトル解析など多方面より詳細な研究が行われてきた。吉田君は、そのような分子錯体の構造が理論と結晶内とは必ずしも一致しないことに着目し、D・A配置とCT安定化の関連を明らかにすることと、溶液中でもD成分とA成分に分離することのないモデル化合物としてEDAシクロファンの研究を行った。すなわち、DとAの両成分がメチレン架橋鎖で、同一分子内にサンドイッチ状に積み重なった分子内錯体である。

まず、ジシアノ3層[2,2]パラシクロファンの3異性体の合成とその発光スペクトルの解析により、テトラシアノベンゼンとトルエンの励起1:2錯体がADD配置をとっており、DAD配置でないことを明らかにした。また、ジシアノ[n,n]パラシクロファンを用いて、D・A距離と発光スペクトル種の関係、さらにジメトキシベンゼンをD成分とする2, 3層化合物におけるD・A配置とCT安定化の関連性について検討を行った。

電子受容性のきわめて大きいTCNQをA成分とする多数のCTシクロファンを合成し、CTスペクトルとD・A配置の相関について検討を行った。特に、ジメトキシベンゼンをD成分とするものは既知のCTシクロファン中最も長波長にCT吸収を示し、また真中にベンゼン間をサンドイッチした3層体では、D・A配置はCT相互作用に殆んど効果を及ぼさないなどの非常に注目に値する結果が多く観察されている。

以上、吉田君のEDAシクロファンの合成、構造と物性に関する研究は、分子間EDA錯体について貴重な知見を与えたばかりでなく、積層化合物の化学に新分野を拓き、かつ今後の発展を示唆する重要なものであり、理学博士の学位論文として十分価値あると認める。