

Title	Novel Stable Phenalenyl-based Neutral π -Radical Systems : Syntheses, Structures and Properties of Oxophenalenoxyl Derivatives
Author(s)	河井, 潤也
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45072
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	河井潤也
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 18398 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Novel Stable Phenalenyl-based Neutral π -Radical Systems : Syntheses, Structures and Properties of Oxophenalenoxyl Derivatives (フェナレニルを基盤とした新規安定中性 π ラジカル: オキソフェナレ ノキシル誘導体の合成・構造および性質)
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 教授 山口 兆

論文内容の要旨

フェナレニルラジカルは、古くから知られた縮合多環型の奇交互炭化水素であり、その高い熱力学的安定性や酸化還元能のために、分子伝導体・磁性体の構成成分として注目されてきた。私は、このフェナレニルラジカルに二つの酸素原子を導入した新規安定中性ラジカルであるオキソフェナレノキシル類の設計・合成を行い、その物性を調べた。

第二章では、6-オキソフェナレノキシル誘導体の合成・物性について述べた。速度論的安定性を考慮し、2,5-位に高高い *t*-ブチル基を導入することにより、ラジカル状態で固体として単離することに成功した。溶液 ESR 法・密度汎関数法によりそのスピン構造の解明を行い、このラジカルがフェナレニルと対照的なスピン密度分布を有することを明らかとした。また、X線結晶構造解析にも成功し、磁化率・ESR・電子スペクトル等によって、その固体物性を明らかにした。2,5,8-トリ-*t*-ブチル-6-オキソフェナレノキシルが、不對電子軌道の重なりが非常に小さな π ダイマーを形成する一方で、8-(*p*-プロモフェニル)-2,5-ジ-*t*-ブチル-6-オキソフェナレノキシルは、不對電子軌道同士が大きく重なった反強磁性 π ダイマーを形成していた。

第三章では、6-オキソフェナレノキシルのトポロジー異性体である4-オキソフェナレノキシル誘導体の合成を行った。3つの *t*-ブチル基を導入することにより、固体状態での単離を行うことができた。溶液 ESR 法・密度汎関数法によりそのスピン構造の解明を行い、また、X線結晶構造解析・磁化率測定によって固体物性を明らかにした。ラジカル分子は、結晶中においてカラム構造を形成しているが、分子間の相互作用は比較的小さく、室温付近では常磁性的挙動が見られた。

第四章では、3-オキソフェナレノキシル、4-オキソフェナレノキシル、6-オキソフェナレノキシル、9-オキソフェナレノキシル、の4つのトポロジー異性体のスピン構造について、理論的考察を行った。まず、3-、4-、6-オキソフェナレノキシルが π ラジカルであるのに対し、9-オキソフェナレノキシルは、酸素原子同士の隣接によるクーロン反発のため酸素原子上の非共有電子対に由来する σ 軌道が不安定化し、その結果、特異な σ ラジカルとなることが示唆された。また、3-、4-、6-オキソフェナレノキシルのスピン構造を考察し、それぞれがトポロジーの違いに応じて特徴的なスピン構造を持つことを明らかにした。これまで、高スピン分子におけるトポロジーがスピン構造に重要な影響を与えることは良く知られていたが、モノラジカルにおけるトポロジーの重要性が議論されたことはなかった。オ

キソフェナレノキシルは、トポロジーの違いに応じてスピン密度分布が顕著に変化する初めてのモノラジカル系である。

第五章では、非局在型ラジカルである 6-オキソフェナレノキシルに局在型ラジカルであるニトロニルニトロキシドを交差共役させたヘテロスピンジラジカルの設計・合成を行った。X- および Q-band ESR 法を用いてその分子構造・電子構造の詳細を解明した。

論文審査の結果の要旨

河井潤也君は、新たな安定開殻有機分子の開発に関する基礎研究に従事し、フェナレニルを基盤とした中性ラジカルであるオキソフェナレノキシル類の設計・合成に成功し、その構造と性質を調べた。具体的には、嵩高い置換基を分子に導入した 4-オキソフェナレノキシルおよび 6-オキソフェナレノキシル誘導体の設計と合成・単離・構造解析に成功し、結晶構造と磁氣的性質との関連を不対電子軌道間の相互作用という観点から明確に説明した。また、オキソフェナレノキシル系における酸素原子位置の違い、すなわちトポロジーの違いがスピン構造に及ぼす影響について考察を行うことで、二重項種におけるトポロジーの重要性を初めて提案し、縮合多環型開殻有機分子における局所的芳香族性とスピン密度分布との関連を調べた。また、6-オキソフェナレノキシルと α -ニトロニルニトロキシドとを複合させたジラジカル分子の設計・合成を行い、ESR 法によりその性質を調べた。極低温下における Q-band ESR 測定により、零磁場分裂定数 D の絶対符号を決定し、ジラジカルの分子構造および電子スピン構造を明らかにした。カルベン・ニトレン類を除くと、このように D の絶対符号を直接的に決定することに成功したのは、これが初めてである。

以上、河井君の論文は、これまでに非常に例の少ない非局在電子系を有する新規な有機開殻分子の創製とその電子構造・分子構造・結晶構造の解明を行ったものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。