

Title	Design and Synthesis of Stable Organic Open-Shell Molecules Based on Oxophenalenoxyl with High Redox Activity
Author(s)	西田, 辰介
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45594">https://hdl.handle.net/11094/45594</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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	西田 辰 介
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 19203 号
学位授与年月日	平成 17 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	Design and Synthesis of Stable Organic Open-Shell Molecules Based on Oxophenalenoxyl with High Redox Activity (オキソフェナレノキシルを基盤とした高いレドックス活性を有する安定開殻有機分子の設計および合成)
論文審査委員	(主査) 教授 中筋 一弘  (副査) 教授 小田 雅司 教授 加藤 修雄 教授 山口 兆

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、有機分子を基盤とした機能性物質の開発研究が盛んに行われており、その構成要素としての安定開殻有機分子の研究の重要性は日増しに高まってきている。さらにこうした分子系の中で、光や熱などの外部刺激に応答する磁気的性質を示す分子は、分子デバイスなどの新しい分野への応用が期待されている。オキソフェナレノキシル系中性ラジカルは、当研究室において開発されたフェナレニルを基盤とした高いスピン非局在性とスピン分極構造を有する安定中性ラジカルであり、高い電子授受能（レドックス性）を有している。本研究者は、レドックスにより電子スピン構造の制御を目的として、このオキソフェナレノキシルを基盤とした高いレドックス活性を有する安定開殻有機分子の設計および合成を行った。

第二章では、オキソフェナレノキシルの二電子還元による電子スピン構造の変化 (Redox-Based Spin Diversity) について述べた。オキソフェナレノキシルは高い還元能を有することを電子化学的測定により明らかにした。その結果を基に、脱気溶媒中において二電子還元体であるラジカルジアニオン種を発生させ、ESR/ENDOR/TRIPLE 法を用いて電子スピン構造を明らかにした。さらに、密度汎関数法や本研究者が開発に携わった MO-based VB 法などの理論計算からの考察を行った。その結果、電子スピン構造の変化について明らかにすることに成功した。

第三章では、6-オキソフェナレノキシルに電子ドナーであるテトラチアフルバレン (TTF) 類をフェニレン架橋により導入した分子を設計および合成した。この系は、電荷移動錯体の形成により、磁性と電気伝導性を合わせ持つ有機磁性金属の構成要素となりうる。本研究者は、これらの分子の効率的な合成法の開発を開発し、ESR/ENDOR/TRIPLE 法を用いて電子スピン構造の解明、また電気化学的手法によりそのレドックス性を明らかにした。その結果、この分子系はフェニレン架橋により 6-オキソフェナレノキシル部位と電子ドナー部位間の電子的相互作用は小さく、それぞれが母体の性質を保持していることを明らかにした。このことから、電荷移動錯体の性質に期待がもたれる。

第四章では、6-オキソフェナレノキシルに TTF を直接導入した分子を設計および合成した。この分子は、フェニレン架橋体と比較して 6-オキソフェナレノキシル部位と電子ドナー部位間に強い電子的相互作用があり、そのため容易に分子内電子移動が起こることが共鳴構造式や分子軌道 (MO) を用いた考察から期待された。電気化学的測定によ

って、溶媒の水素結合能の変化により 6-オキソフェナレノキシル部位の還元電位が変化することを見出し、ESR 法や UV-vis スペクトル測定を用いて分子内電子移動によるスピン中心移動 (Spin-Center Transfer) の溶媒による制御に成功した。このような性質を示す安定開殻分子は、純有機化合物としては初めての例である。

第五章では、曲面分子コラヌレンを基盤とした曲面型安定中性 $\pi$ ラジカルの設計および合成について述べた。これまでに報告されている安定中性 $\pi$ ラジカルの多くは平面 $\pi$ 共役系を基盤としていた。一方、近年注目されているフラレーンをはじめとする曲面 $\pi$ 共役系分子は興味深い性質を秘めている。そこで、本研究者は、曲面 $\pi$ 共役系での電子スピン構造を理解するために、コラヌレンを基盤とした曲面型安定中性 $\pi$ ラジカルを設計・合成した。ESR/ENDOR/TRIPLE 法や UV-vis スペクトル測定から、その電子スピン構造を解明することに成功した。

### 論文審査の結果の要旨

安定中性ラジカルである 6-オキソフェナレノキシルを基盤として高いレドックス活性を有する安定有機開殻分子の設計および合成研究を行った。この 6-オキソフェナレノキシルは、高い安定性とスピン非局在性、そして電子アクセプター性を有していることを見出した。そこで、二電子還元によりラジカルジアニオンを発生させ、実験的また理論的手法により電子スピン構造が中性ラジカルとは顕著に異なることを解明し、レドックスに応答して電子スピン構造が可逆的に変化する Redox-based spin diversity という性質を明らかにした。また、6-オキソフェナレノキシルに電子ドナーであるテトラチアフルバレンを導入した分子を設計・合成し、溶媒の水素結合能のわずかな変化により分子内電子移動が起こり、2種類の異なるラジカル種が発生することを実験的、理論的に明らかにした。その結果、分子内電子移動に伴い電子スピン中心が移動する Spin-center transfer という現象を実現させた。以上の研究成果は最先端の合成有機化学の研究成果、物性科学の研究手法を活用して、構造・物性有機化学の発展に貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。