

Title	Heteroatomic Effects on an Odd-Alternant p-Electronic System : Syntheses and Properties of Nitrogen-Incorporated Phenalenyl Derivatives
Author(s)	鈴木, 修一
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46470
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	鈴木 修一
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 20020 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 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	Heteroatomic Effects on an Odd-Alternant π -Electronic System : Syntheses and Properties of Nitrogen-Incorporated Phenalenyl Derivatives (奇交互 π 電子系におけるヘテロ原子効果 : 窒素導入型フェナレニルの 合成と性質)
論文審査委員	(主査) 教授 村田 道雄 (副査) 教授 深瀬 浩一 教授 山口 兆 大阪市立大学教授 工位 武治 助教授 森田 靖

論文内容の要旨

代表的な奇交互炭化水素であるフェナレニルは、その特異な電子構造に由来する磁性、伝導性等の物性が期待される化合物として近年注目されている。私は、このフェナレニルに窒素原子を導入したアザフェナレニルを設計・合成し、その電子スピン構造、結晶構造、それらに伴う電子物性を明らかにすることで、フェナレニルにおけるヘテロ原子効果の解明を目指した研究を行った。

第二章において、二つの窒素原子を導入したフェナレニルラジカル、トリ-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニルの合成を行い、その電子スピン構造および結晶構造を明らかにした。窒素導入体の電子スピン構造は対応する炭化水素型フェナレニルラジカルと比較して、窒素上のスピン密度が若干減少し、ナフタレン環の四カ所の炭素上においてスピン密度の若干の増加を実験的に明らかにした。さらに、結晶中において、炭化水素体ではフェナレニル環が反平行に配向する π -ダイマーが herringbone (矢筈模様) 構造を形成することと対照的に、窒素導入体では「ハ」の字型ダイマーがカラム構造を形成することを明らかにした。

第三章では、トリ-*tert*-ブチルフェナレニルラジカルとトリ-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニルラジカルの溶液状態における会合挙動を調べた。両ラジカルは共に低温下において反磁性ダイマーを形成することを ESR および質量分析法により明らかにした。その詳細なダイマーは電子スペクトルおよび NMR スペクトルを用いた実験より、炭化水素体では π -ダイマー構造、窒素導入体では σ -ダイマー構造と対照的な構造であることを解明した。また、これらのラジカルは有機開殻種として非常に珍しいサーモクロミズムを示すことを見出した。室温付近では両ラジカルともに赤紫色の溶液であるが、低温下における両ラジカルのダイマー構造に由来してサーモクロミズムの様子は対照的であり、低温下において炭化水素体は青色、窒素導入体は無色透明へと変化した。

第四章では、トリ-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニルラジカルの結晶状態におけるサーモクロミズム機構を明らかにした。これまでに、有機開殻種が関与する結晶状態におけるサーモクロミズムは構造相転移が関与する数例しか知られていない。このラジカルは低温で無色透明、室温で緑色を示し、温度により連続的に色の濃淡が変化した。詳

細な結晶構造解析および偏光吸収スペクトルより、 σ -ダイマー状態と π -ダイマー状態が結晶中にディスオーダーしており、それらの間に熱平衡が存在することでサーモクロミズムが発現することが分かった。

第五章では、窒素を六個導入したヘキサアザフェナレニルを設計し、そのアニオン種について合成、単離を行った。無置換体および置換基導入体の効率的な合成法を開発し、初めてのフェナレニル型アニオンの結晶構造解析に成功した。また、金属錯体の合成を行い、ヘキサアザフェナレニルアニオンが多方向性相互作用を可能とする配位子であることを明らかにした。

第六章では、1,3-ジアザフェナレニルラジカルにヘテロ原子を置換基として導入したラジカルを設計し、発光に成功した。各種 ESR 法によりそれぞれ電子スピン構造を明らかにして、置換基導入の効果を評価した。

論文審査の結果の要旨

共役 π 電子系から構成される有機分子集合体は興味深い物性を有していることから、その合成および電子物性に関する研究が盛んに行われている。本論文では、代表的な奇交代炭化水素であるフェナレニルに着目し、電子的摂動を付加した場合の電子構造や結晶構造、諸物性の変化を解明するために、窒素を骨格に導入したフェナレニルを合成し、その諸物性を精査した。まず、1,3-ジアザフェナレニルラジカル（窒素導入体）を設計・合成・単離し、各種 ESR 法より実験的にスピン密度分布を決定した結果、窒素上のスピン密度分布が若干減少することを明らかにしている。さらに、フェナレニル炭化水素体および窒素導入体の両ラジカルは、各々 π -ダイマー構造、 σ -ダイマー構造を形成することを見出している。溶液状態におけるサーモクロミズムはラジカルモノマーとダイマー間に平衡があることで発現し、また、色の変化がダイマー構造の差異によることを明確にした。また、窒素導入体の結晶状態におけるサーモクロミズムを精査した結果、結晶中では σ -ダイマーと π -ダイマーが disorder して存在し、それらの比率が温度により連続的に変化することを明らかにした。窒素導入体の機構は二つの状態間の連続的な占有率の変化にともなって起こる色の濃淡の変化が特徴であり、有機開殻分子結晶においては初めての例であろう。さらに、フェナレニル骨格に6個の窒素原子を導入したヘキサアザフェナレニルを分子設計し、水、空気に対して安定なアニオン種として無置換体の合成・単離に成功した。通常、フェナレニルアニオンの誘導体は空気中で不安定であるが、本研究が初めての固体状態での単離例となった。このような多方向におよぶ相互作用は、磁性や伝導性等の物性発現にとって重要な要素と考えられ、今後の展開に興味を持たれる。以上のように、本論文は重要な研究対象である有機ラジカルについて、多角的かつ詳細の研究を行っており、また、得られた成果は今後の研究方向を指し示す重要なものであると考えられる。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。