

Title	The Chemistry of Phenalenyl : Elucidating the Mechanism of Dimerization and Decomposition of Phenalenyl
Author(s)	内田, 一幸
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/56089">https://doi.org/10.18910/56089</a>
rights	Copyright 2016 American Chemical Society
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 ( 内 田 一 幸 )

論文題名

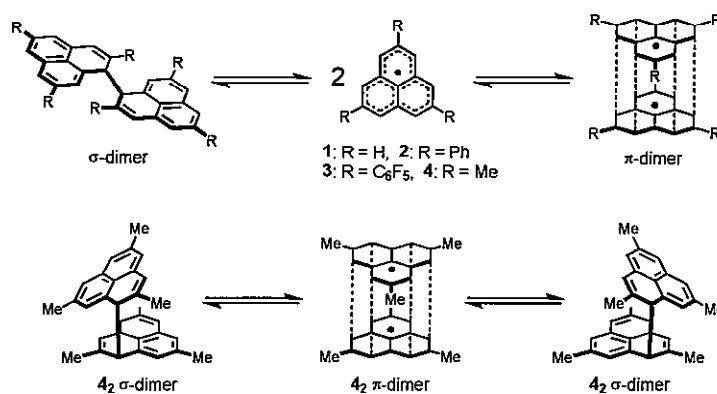
The Chemistry of Phenalenyl: Elucidating the Mechanism of Dimerization and Decomposition of Phenalenyl  
 フェナレニルの化学：フェナレニルが示す二量化反応および分解反応の機構解明

論文内容の要旨

有機ラジカルはその不対電子に由来する特異な反応性や物性を示すことが知られており、古くから盛んに研究が行われている化学種である。有機ラジカルが示す主な反応として、二分子間でσ結合を形成する二量化反応が古くから研究されており、有機ラジカルの分子軌道を反映した特異なσダイマーの構造およびその性質に興味を持たれてきた。特に近年では、テトラシアノエチレン(TCNE)のアニオンラジカルや中性ラジカルであるフェナレニル(1)において、多中心結合を介して二量化したπダイマーの存在が明らかになり、その多中心結合の性質やπダイマーの物性に関する研究が注目を集めている。中でも単一成分で多中心結合を形成するフェナレニル誘導体は、その多中心結合に起因する特異な反応性および物性を研究する上で理想的な化合物として期待され、様々な類縁体が合成・単離されている。その一方で、炭化水素ラジカルであるフェナレニル(1)は反応性が極めて高く取り扱いが困難であるため、フェナレニル本来の反応性に関する研究例は極少数に限られている。そこで本論文では、フェナレニルが示す二量化反応および分解反応のメカニズムについて実験的に明らかにすることを目的としている。フェナレニルの反応性に関する知見は基礎化学的な興味としてだけでなく、今後フェナレニルを基盤とした機能性材料を目指すうえで分子設計における重要な設計指針を与えると期待される。

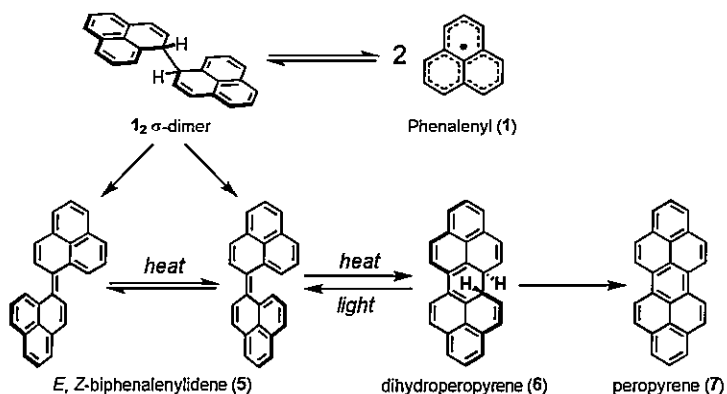
第一章では研究背景や本論文の目的、研究手法について述べる。

第二章および第三章では、フェナレニルの2,5,8位に置換基を有する新規フェナレニル誘導体(2-4)の二量化挙動について述べる。多段階合成によって得られたこれらの誘導体の二量化モードはX線結晶構造解析およびNMR測定によって明らかにすることができ、2および3はそれぞれπダイマーとσダイマーを、4はσダイマーとπダイマーの両方を形成していることが明らかになった。この結果から、フェナレニルの二量化モードはエネルギー的に縮退しており、置換基の効果によって二量化モードを制御できることが示唆された。



また、4のσダイマーにおいては溶液中においてσ結合の転移反応が観測され、その反応においてπダイマーが反応中間体として重要な役割を担っていることが明らかとなった。

第四章では1の分解反応のメカニズムを明らかにするため、反応中間体と予測される化学種5および6を実験的に合成し、その反応性について明らかにした。光反応を用いて単離された5は一重項ビラジカル種としての性質を有しており、そのビラジカル性に起因する特異な反応性を示した。実際に合成した5は1の分解過程において確かに存在することが分光学的手法を用いて確認され、1の分解反応のメカニズムを明らかにすることに成功したといえる。



第五章では、5の分解反応を利用したペロピレン(7)誘導体の合成について述べる。置換基を有するペロピレンを合成・集積化することにより、ペロピレン誘導体が示す発光特性を集積化構造依存性の観点から考察した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 内 田 一 幸 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主査	教授	久保 孝史
	副査	教授	小川 琢治
	副査	教授	梶原 康宏

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、炭化水素ラジカルであるフェナレニルの本質的な二量化反応および分解反応について実験的に明らかにした。有機ラジカルの二量化モードとしては二分子間で $\sigma$ 結合を形成する $\sigma$ ダイマーが一般的とされてきたが、フェナレニルは $\sigma$ ダイマーに加え、2つの不対電子が多中心結合によって二量化した $\pi$ ダイマーを形成することが知られている。1999年に *tert*-ブチル誘導体において初めて $\pi$ ダイマーの存在が明らかになり、その多中心結合の性質に関する研究が盛んに行われている。近年、フェナレニルの多中心結合に由来する反応性および固体物性が基礎・応用の両面から注目を集め、様々なフェナレニル誘導体が合成されている。その一方で、フェナレニルそのものの反応性については化合物の不安定性が問題となり明らかになっておらず、その反応性の理解は有機ラジカルの物性および反応性の解明に繋がると期待される。

博士論文の第二章・第三章では、フェナレニルの本質的な二量化挙動の解明についてまとめている。フェナレニルの二量化モードを系統立てて明らかにするため、新たに3つの置換基を有するフェナレニル誘導体を合成し、固体状態および溶液状態における二量化モードについて明らかにした。置換基の立体効果および電子的効果が小さいメチル基を導入した誘導体は $\sigma$ ダイマーと $\pi$ ダイマーの二種類を形成することが明らかになり、フェナレニルの $\sigma$ ダイマーと $\pi$ ダイマーがエネルギー的に縮退していることを初めて証明することに成功した。また、 $\sigma$ ダイマーと $\pi$ ダイマーとの間で異性化反応が起こっていることを見出し、 $\sigma$ 結合の転移反応として観測されることを明らかにした。さらに、置換基としてフェニル基およびペンタフルオロフェニル基を導入した誘導体が示す二量化挙動から、置換基の電子的効果によって会合モードを制御できることを見出し、二量体だけでなく一次元集積体を構築することにも成功した。

第四章・第五章では、無置換のフェナレニルが示す分解反応のメカニズムについてまとめている。分解反応の中間体として予測されているビフェナレニリデンを、ジヒドロペロピレンの光開環反応を利用することで温和な条件下で合成することに成功し、分光学的手法を用いて同定することに成功した。このビフェナレニリデンはその一重項ビラジカル性に由来する特異な閉環反応および *E-Z* 異性化反応を示すことを見出し、実験・理論の両面から明らかにすることに成功した。また、酸化剤を用いて発生させたフェナレニルが分解する過程において、ビフェナレニリデンの存在を分光学的手法によって確認することができ、フェナレニルの分解過程を明らかにすることができたといえる。さらに、この分解反応を利用し、これまで効果的な合成手法が確立されていなかったペロピレン誘導体の合成を達成した。置換基の効果によってペロピレンの集積化構造をコントロールすることに成功し、その結晶中における光物性について集積化構造依存性の観点から明らかにすることに成功した。

このように本研究は、これまで未解明であったフェナレニルラジカルの二量化挙動や分解過程に関し、種々の分光学的測定及び理論計算を用いて明確にした点において、有機化学的にも物理化学的にも大きい貢献を加えたものであると言える。以上を踏まえ、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。