



| | |
|--------------|---|
| Title | Phenalenyl-Based Delocalized Singlet Biradicals : Elucidation of Intra- and Intermolecular Covalent Bonds |
| Author(s) | 清水, 章弘 |
| Citation | 大阪大学, 2009, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/57986 |
| 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

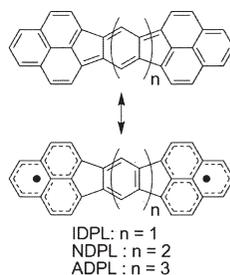
【13】

| | |
|---------------|---|
| 氏 名 | 清 水 章 弘 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 2 3 4 4 0 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 21 年 12 月 16 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 | Phenalenyl-Based Delocalized Singlet Biradicals : Elucidation of Intra-and Intermolecular Covalent Bonds (フェナレニルを基盤とする非局在型一重項ピラジカル：分子内および分子間共有結合の解明) |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 久 保 孝 史 (副査) 教 授 小 川 琢 治 教 授 深 瀬 浩 一 |

論 文 内 容 の 要 旨

水素分子が二つの水素原子に解離する中間の状態では、二つの電子が弱い共有結合を形成している状態が存在する。この状態の電子構造を有する分子はケクレ構造とピラジカル構造の共鳴混成体として最も適切に表現され、非局在型一重項ピラジカルと呼ばれる。ケクレ構造やピラジカル構造のみで記述される分子と大きく異なり、電子は分子内で共有結合を形成すると同時に分子間でも共有結合を形成することが可能であると考えられる。非局在型一重項ピラジカルは反応性が非常に高く、不安定であるため、電子構造や反応性を詳細に研究した例は限られている。

申請者は二つのフェナレニルをベンゼン、ナフタレン、アントラセンで共役させた分子 IDPL¹⁾、NDPL、ADPL の三種類の分子の系統的な研究を行い、非



局在型一重項ピラジカルの電子構造を単分子のみならず分子集合状態でも詳細に解明した。共鳴構造式による考察および量子化学計算から、これらの分子はケクレ構造とピラジカル構造の共鳴混成体として記述され、分子中央の骨格の芳香族安定化の大きさの順にピラジカル構造の寄与が増加し、分子のピラジカル性が増加することが予想された。実際にこれらの分子の誘導体を合成し、各種測定から、IDPL、NDPL、ADPL が π 結合すなわち分子内の共有結合が弱いという非局在型一重項ピラジカルに特徴的な電子構造を有することを明らかにした。分子内共有結合の強さは IDPL から ADPL まで単調に減少しており、様々なピラジカル性を有する非局在型一重項ピラジカルが単離可能であることを示した。フェナレニル骨格に置換基のないすべての分子は結晶でフェナレニル骨格が非常に近い距離で積層した一次元鎖を形成し、分子内のみならず分子間での共有結合の形成を実現した。一次元鎖の吸収は溶液の吸収と比べて長波長シフト、つまり低エネルギーシフトしており、一次元鎖では分子内と分子間の共有結合が共存し、共役が分子間にも延長していることを明らかにした。さらに IDPL、NDPL、ADPL の吸収エネルギーの比較から、分子内よりも分子間の共有結合が強いことを明らかにした。単分子で分子内に共有結合を形成している分子が、分子集合状態で分子内より分子間に強い共有結合を形成するという非常に特異な電子構造である。さらに一次元鎖で分子内共有結合と分子間共有結合は互いに影響を及ぼしており、温度や圧力などの外部刺激に応じて、一方の結合性が増加すると、もう一方の結合性が低下することを明らかにした²⁾。この現象は金属結合を説明するために提案された共鳴原子価結合モデルで最も適切に表現され、外部刺激に応じてケクレ構造とピラジカル構造の寄与の大きさが変化することで、分子内と分子間の共有結合の強さを柔軟に変化させる系である。以上の研究から、申請者はフェナレニルを基盤とする非局在型一重項ピラジカルの分子内共有結合と分子間共有結合を詳細に解明した。

Reference

1. Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuiji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6564–6568.
2. Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5482–5486.

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者は、2つのフェナレニルをベンゼン、ナフタレン、アントラセンで共役させた分子 IDPL、NDPL、ADPL の3種類の分子の系統的な研究を行い、非局在型一重項ピラジカルの電子構造を単分子のみならず分子集合状態でも詳細に解明した。共鳴構造式による考察および量子化学計算から、これらの分子はケクレ構造とピラジカル構造の共鳴混成体として記述され、分子中央の骨格の芳香族安定化の大きさの順にピラジカル構造の寄与が増加し、分子のピラジカル性が増加することが予想された。実際にこれらの分子の誘導体を合成し、各種測定から、IDPL、NDPL、ADPL が π 結合すなわち分子内の共有結合が弱いという非局在型一重項ピラジカルに特徴的な電子構造を有することを明らかにした。分子内共有結合の強さは IDPL から ADPL まで単調に減少しており、様々なピラジカル性を有する非局在型一重項ピラジカルが単離可能であることを示した。フェナレニル骨格に置換基のないすべての分子は結晶でフェナレニル骨格が非常に近い距離で積層した一次元鎖を形成し、分子内のみならず分子間での共有結合の形成を実現した。一次元鎖の吸収は溶液の吸収と比べて長波長シフト、つまり低エネルギーシフトしており、一次元鎖では分子内と分子間の共有結合が共存し、共役が分子間にも延長していることを明らかにした。さらに IDPL、NDPL、ADPL の吸収エネルギーの比較から、分子内よりも分子間の共有結合が強いことを明らかにした。単分子で分子内に共有結合を形成している分子が、分子集合状態で分子内より分子間に強い共有結合を形成するという非常に特異な電子構造である。さらに一次元鎖で分子内共有結合と分子間共有結合は互いに影響を及ぼしており、温度や圧力などの外部刺激に応じて、一方の結合性が増加すると、もう一方の結合性が低下することを明らかにした。この現象は金属結合を説明するために提案された共鳴原子価結合モデルで最も適切に表現され、外部刺激に応じてケクレ構造とピラジカル構造の寄与の大きさが変化することで、分子内と分子間の共有結合の強

さを柔軟に変化させる系である。

以上の研究から、申請者はフェナレニルを基盤とする非局在型一重項ピラジカルの分子内共有結合と分子間共有結合を詳細に解明した。これらの結果は、芳香族分子の化学結合に対して、新たな概念を付与するものである。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。