

Title	Syntheses and Properties of Nonplanar π -Conjugated Organic Open-shell Molecules Possessing Three-dimensional Electronic-spin Structures
Author(s)	上田, 顕
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58033
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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

氏 名	うえだ あきら 上 田 顕
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 5 6 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 22 年 3 月 23 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	Syntheses and Properties of Nonplanar π -Conjugated Organic Open-shell Molecules Possessing Three-dimensional Electronic-spin Structures (三次元的な電子スピン構造を有する非平面 π 共役型の開殻有機分子の合成と物性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小川 琢治 (副査) 教 授 奥村 光隆 教 授 工位 武治 教 授 岡田 恵次 准教授 森田 靖

論 文 内 容 の 要 旨

不対電子を有する有機分子は有機ラジカル分子と呼ばれる。有機ラジカルに関する研究は、1900 年の Gomborg によるトリフェニルメチルラジカルの発見以来、約 110 年の歴史を有している。有機ラジカルは有機化学反応における反応中間体として知られており、一般的に短寿命の不安定な化学種である。しかし、適切な化学修飾を施すことにより空気中でも安定に取り扱うことが可能である。このような安定ラジカルは、その分子構造や電子スピン構造に関する基礎的研究に大きく貢献しているだけでなく、磁性体や伝導体、二次電池、量子コンピュータ、そしてスピンプローブや ESR イメージングなどの幅広い応用研究において安定なスピン源として重要な役割を果たしている。

こうした研究は主に「平面型の π ラジカル」や「四面体型の σ ラジカル」に対して行われてきた。その一方で、これらのラジカルの中間のジオメトリー状態にあると考えられる「非平面型の π ラジカル」に関する研究は限られている。代表的研究例として、曲面 π 共役構造を有するフラレーンを基盤とした中性ラジカル誘導体についての研究が挙げられる。脱気封管中、溶液状態における分光学的測定により、電子スピン構造が調べられた。しかし、これらの曲面型ラジカルは空気に対する安定性が低いことから固体状態での単離は行われていない。このような非平面型 π ラジカルの分子構造や電子スピン構造、分子内・分子間相互作用、芳香族性は本質的に三次元的である。これらの構造・性質を分子レベルで解明するためには、空気中でも安定な非平面型の π ラジカルの設計・合成・単離が非常に重要である。このような研究は、新しい開殻分子化学や分子磁性の開拓のみならず三次元的な電子スピン構造、分子内・分子間相互作用を基盤とした機能性物質の開発に大きく貢献すると考えられる。

こうした観点から、本論文は三次元的な分子・電子スピン構造を有する安定な非平面 π 共役型の開殻有機分子の合成と物性について述べている。第二章では、コラヌレンを基盤とした空気中でも安定な初めての曲面 π 共役型中性ラジカルの合成と性質について示した。コラヌレンは、フラレーンの部分構造として知られるボウル型の非交互共役炭化水素分子である。X 線結晶構造解析や電子スピン共

鳴 (ESR) 測定、磁化率測定などにより三次元的な分子構造や電子スピン構造、分子間相互作用、芳香族性を初めて分子レベルで解明した。第三章では、コラヌレンにラジカル部位を 2 個結合させた曲面 π 共役型中性ジラジカル分子の合成と物性について述べた。このジラジカル分子も空気中で安定に存在する。各種の実験・測定および計算結果を基にして、コラヌレンの三次元的な曲面 π 共役骨格を介した分子内における磁氣的相互作用について、ボウル型の分子構造と π 電子系の結合様式の観点から分子レベルで詳細に議論した。第四章では、平面型の π ラジカルであるフェナレニルをコラヌレンの曲面骨格に縮環させた分子システムの合成と性質について記した。特筆すべきことに、この分子は半世紀のフェナレニル化学において最初の曲面型フェナレニルである。フェナレニルの電子構造を強く反映した電子構造を有しており、また酸化還元に伴いボウルの深さが変化することを明らかにした。第五章では、ヘリセン骨格を有する非平面型のフェナレニル中性ラジカルの合成と物性について述べた。この分子は、非平面性に加えてヘリセン骨格に起因するキラリティーという観点から興味深い。光学活性体を得ることに成功し、ESR 測定や円二色性 (CD) 測定から、スピン非局在型のキラル中性ラジカルの電子スピン構造や不斉光学効果について初めて考察した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

学位申請者 上田 顕 君は、非平面 π 共役型の安定中性ラジカルの開発を目的として、有機合成実験を基盤とする構造・物性有機化学的な研究を遂行し、その結果を博士論文「Syntheses and Properties of Nonplanar π -Conjugated Organic Open-shell Molecules Possessing Three-dimensional Electronic-spin Structures (三次元的な電子スピン構造を有する非平面 π 共役型の開殻有機分子の合成と物性)」として執筆した。具体的には、これまでにほとんど報告例のない空気中でも安定な曲面型およびヘリセン型の有機中性ラジカル分子を設計・合成・単離し、各種物性測定や量子化学計算から、その構造・物性を分子レベルで詳細に調べた。その結果、曲面型中性ラジカルにおいては、その三次元的な分子構造や電子スピン構造、分子内・分子間相互作用を初めて実験的に明らかにした。また、 π 電子系骨格における炭素原子の結合様式、つまりトポロジーにも注目し、これらの中性ラジカルの電子スピンの分布様式や芳香族性などの性質をトポロジーの観点から考察した。また、本質的なキラリティを有するヘリセン型中性ラジカルに関しては、ラセミ体および光学活性体の合成・単離に成功した。非平面 π 電子系における電子スピン構造に加えて、ヘリセン型キラリティに起因する光学的な物性についても端緒となる結果を得ることができた。

以上のように本論文は、本質的に新しい分子・電子スピン構造を有する安定な非平面 π 共役型中性ラジカルの合成・単離とその物性について述べている。得られた知見は非常に興味深く、構造有機化学および物性有機化学という観点のみならず、有機合成化学や材料科学など幅広い研究分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。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。