OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis and Properties of Indenofluorene-Based Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Singlet Diradical Character
Author(s)	三好, 宏和
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61805
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　三好　宏和　）	
論文題名	Synthesis and Properties of Indenofluorene-Based Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Singlet Diradical Character (インデノフルオレン骨格を基盤とする一重項ジラジカル性多環状芳香族炭化水素の合成と性質)

論文内容の要旨

一重項ジラジカルは、結合に関与する二つの電子が弱く相互作用した特異な電子状態をもつ。近年、閉殻系には見られない特異な物性の発現を期待して、交互炭化水素系の一重項ジラジカルの開殻性と物性の関係性が精力的に研究されている。しかし、非交互炭化水素系に特有の特異な電子状態と開殻性に基づく物性との関係を実験的に検証した例はない。以上の観点から申請者は、非交互炭化水素であるインデノフルオレン骨格を基盤とする一重項ジラジカル性多環状芳香族炭化水素の合成を行い、開殻性に基づく特異な電子状態と物性ついて調査を行った。

第一章では、一重項ジラジカル性分子の研究に関する歴史や背景、環状化合物の芳香族性と一重項ジラジカル性の関係について説明した。また、本研究の動機ならびに位置付けについて述べた。

第二章では、*o*-キノジメタン構造を有するインデノ[2,1-*a*]フルオレンの中央のベンゼン環をナフタレン環に拡張したベンゾ[*c*]インデノ[2,1-*a*]フルオレン誘導体を合成した。このものは初めて単離された2,3-ナフトキノジメタン誘導体である。物性ならびに反応性からより大きなジラジカル性を有することを明らかにした。

第三章では、*m*-キノジメタン構造を有するインデノ[2,1-*b*]フルオレンのπ共役系を拡張したフルオレノ[2,3-*b*]フルオレン誘導体の合成を行った。このものは先のものよりも小さなHOMO-LUMOギャップと大きな開殻性をもつことが明らかになったが、第一励起吸収帯は短波長側に観測された。この結果は閉殻の交互炭化水素が示す傾向とは逆の傾向であり、開殻性と非交互炭化水素特有の電子状態に由来する特異な現象である。

第四章では、インデノ[2,1-*c*]フルオレンを環状に拡張したテトラシクロペンタ[*def,jkl,pqr,vwx*]テトラフェニレン(TCPTP) の二種類の誘導体を合成した。TCPTPはキノイド型のD_{2h}対称の構造と外側20π-内側8πの二つの共役系を単結合で繋いだ「アヌレン内アヌレン構造」とよばれるD_{4h}対称の構造が考えられ、後者の構造ではテトララジカル性を示すと期待される。合成した二種類の誘導体の物性や分子構造について考察した。

第五章では、第四章で合成した二種類の誘導体の還元種の生成を行い、アヌレン内アヌレン構造のジアニオンやテトラアニオンが生成することを明らかにした。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　三好　宏和　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主査　教授	戸部　義人
	副査　教授	宮坂　博
	副査　教授	夛田　博一
	副査　教授	直田　健
	副査　教授	中野　雅由

論文審査の結果の要旨

近年、閉殻系には見られない特異な電子相関に起因する新奇物性の発現を期待して、交互炭化水素系の一重項ジラジカル性と物性の関係が精力的に研究されているが、非交互炭化水素系に特有の電子状態と開殻性に基づく物性との関係を実験的に検証した例はない。本論文は、非交互炭化水素であるインデノフルオレン骨格を基盤とする一重項ジラジカル性多環状芳香族炭化水素の合成を行い、開殻性に基づく特異な電子状態や物性ついて記述したものである。

第一章では、一重項ジラジカル性分子の研究に関する歴史や背景ならびに先行研究について解説している。また、環状化合物の芳香族性と一重項ジラジカル性との関係について説明し、本研究の動機ならびに位置付けについて述べている。

第二章では、*o*-キノジメタン構造を有するインデノ[2,1-*a*]フルオレンの中央のベンゼン環を拡張したベンゾ[*c*]インデノ[2,1-*a*]フルオレン誘導体を合成し、2,3-ナフトキノジメタン構造に由来する特異な電子状態や物性ならびに反応性について述べている。

第三章では、*m*-キノジメタン構造を有するインデノ[2,1-*b*]フルオレンのπ共役系を拡張したフルオレノ[2,3-*b*]フルオレン誘導体の合成を行い、先のものよりも小さなHOMO-LUMOギャップと大きな開殻性をもつにも関わらず、開殻性と非交互炭化水素特有の電子状態の関係性に起因して第一励起エネルギーが大きくなることを明らかにしている。

第四章では、インデノ[2,1-*c*]フルオレンを環状に拡張したテトラシクロペンタ[*def*,*jkl*,*pqr*,*vwx*]テトラフェニレンの二種類の誘導体を合成し、芳香族性や分子構造について考察している。

第五章では、第四章で合成した二種類の誘導体を金属カリウムにより還元し、生じたジアニオンやテトラアニオンの性質について述べている。

以上のように、本論文は、インデノフルオレン骨格を基盤とする一重項ジラジカル性多環状芳香族炭化水素を合成し、それらの開殻性や物性について述べたものである。これらの結果は、共役π電子系化合物の化学の発展に貢献するものであり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認める。