

Title	Elucidation of the Electron-Spin Properties of p-Extended Trinaphtho[3.3.3]propellanes and Formation of Two-Dimensional Molecular Assemblies
Author(s)	兒玉, 拓也
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69342
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、 〈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

論文内容の要旨

氏名 (兒 玉 拓 也)

論文題名

Elucidation of the Electron-Spin Properties of π -Extended Trinaphtho[3.3.3]propellanes and Formation of Two-Dimensional Molecular Assemblies
(π -拡張トリナフト[3.3.3]プロペランの電子スピン物性の解明及び二次元集積化構造の構築)

論文内容の要旨

ハニカム二次元物質はその次元性、及び構造の周期性・対称性由来する興味深い性質を発現することから盛んに研究が行われている。しかしながら、グラフェンに代表される原子性ハニカム二次元物質は、その電子物性を決定づけるハニカム格子の周期が構成原子間の結合強度に依存するため、物性の制御、及び多様性の観点で課題があった。近年、有機分子を構成要素とした分子性ハニカム二次元物質の構築が達成されつつあり、その周期性制御及び新規機能性付与が期待されている。トリプチセンやトリナフト[3.3.3]プロペラン(TNP, **2.1**)に代表されるプロペラ型分子は、集積化の際ハニカム二次元構造を構築しうる分子骨格の一つであり、不対電子を導入することで、ハニカム二次元物質特有の固体電子物性の発現が期待される。トリプチセン誘導体においては、中性状態でハニカム二次元構造を構築することが明らかとなっており、ラジカルカチオン種の集積化による二次元電子構造の構築も試みられている。一方、**2.1**は広い π 平面由来の性質が期待されるものの、効率的な合成手法の欠乏のためその利用が非常に限られてきた。更に、単分子における電子スピン物性は集積化構造の固体電子物性を制御する重要なファクターであるにも関わらず、両者に共通してその研究例が非常に限られており理解が不十分である。これを踏まえ、本論文では、**2.1**を基盤骨格とした分子群の開発及び集積化構造の構築と電子スピン物性の解明を目的とした。**2.1**を基盤骨格とした分子群の電子スピン物性及び集積化に関する知見は、プロペラ型分子を基盤とした分子性ハニカム二次元物質を開発する上で重要な分子設計指針を与えると期待される。

第一章では研究背景、研究目的及び研究手法について述べる。

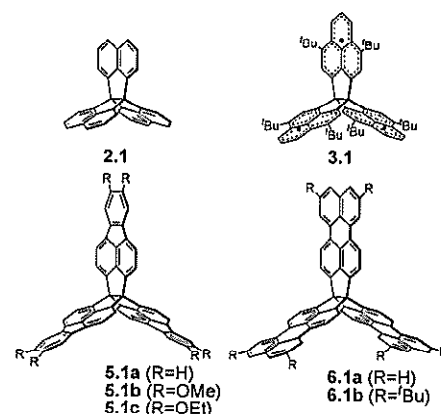
第二章では**2.1**の簡易合成について述べる。トリフルオロメタンスルホン酸を用いた環化反応によって2段階、収率54%で**2.1**の合成が可能となった。

第三章では、中性炭化水素ラジカルであるフェナレニルをスピン源としたプロペラ型トリラジカル(**3.1**)のスピン構造について述べる。**2.1**より多段階合成によって得られた**3.1**は、Jahn-Teller歪により溶液中で鋭角型の C_{2v} スピン構造を、結晶中では鈍角型の C_{2v} 構造を取ることがESRスペクトル測定、及びX線結晶構造解析によりそれぞれ明らかとなった。また量子化学計算により鋭角型、鈍角型それぞれにおいて安定解の存在が示唆された。**3.1**のスピン間に働く交換相互作用は J/k_B は-400 - -600 Kであることが磁化率測定により明らかとなった。これらの実験結果は、 10^{2-3} Kという大きな負の交換相互作用を有する中性トリラジカルにおいては、2サイト間の交換相互作用が溶液中におけるスピン構造を支配し、鋭角型 C_{2v} スピン構造として観測されることを示唆している。一方でその交換相互作用のオーダーは、フェナレニルの分子間に働く交換相互作用(-1000 K)とも拮抗するものであり、集積化構造においてスピン液体状態等の二次元電子物性発現し得る有用なスピン系であることが示唆された。

第四章では、プロペラ型トリラジカル(**3.1**)の酸化種のスピン構造について述べる。化学酸化によって得られたモノラジカルジカチオン(**3.1²⁺**)は、等価な3つのサイトのうち2つの間でのみスピンを非局在化し、残りのサイトに電荷が局在化した特殊なスピン構造を発現する系であることがESRスペクトル測定により明らかとなった。

第五章、および第六章では、**2.1**のナフタレンユニットをフルオランテン及びペリレンへとそれぞれ拡張した π -拡張TNP(**5.1**, **6.1**)の合成・集積化、及び電子スピン物性について述べる。**2.1**を出発原料とした多段階反応により得られた**5.1a** (R = H)、及びメトキシ誘導体**5.1b** (R = OMe)はF₄-TCNQと電荷移動錯体を形成することで、一方**6.1a**は単成分でそれぞれハニカム二次元集積化構造を構築することがX線結晶構造解析により明らかとなった。これにより、 π -拡張TNPがハニカム二次元構造を構築する上で適した分子骨格であることが実証された。**5.1a**のエトキシ誘導体**5.1c** (R = OEt)、及び**6.1a**のtert-ブチル誘導体**6.1b** (R = t-Bu)を用いて、対応するラジカルカチオン種の電子スピン物性の評価を行った所、化学酸化によって得られた**5.1c**のラジカルカチオン(**5.1c⁺**)は180-230 Kの温度領域においてClass-IIに相当する熱活性化型のスピン非局在化挙動を示した。一方、**6.1b**のラジカルカチオン(**6.1b⁺**)は200-300 Kの領域で温度に依存せずスピンの3つのペリレン間で非局在化することがESRスペクトル測定により明らかとなり、**6.1⁺**は集積化することによりディラック電子系と同様の二次元電子構造を発現し得る化学種であることが示唆された。これによりプロペラ型ラジカルのスピン密度分布の違いがESRの時間スケールにおけるスピンの非局在化挙動に及ぼす影響が実験的に明らかとなった。

本研究により、母骨格である**2.1**へのアクセスが容易となり、更に π -拡張TNPの電子スピン物性及び集積化に関する知見から、 π -拡張TNPがハニカム二次元構造及び電子物性構築に有用な性質を有しており、それらを制御するための分子設計指針の基礎を確立できた。



論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (児 玉 拓 也)		
	(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 中谷 和彦

論文審査の結果の要旨

ハニカム二次元物質はその次元性、及び構造の周期性・対称性に由来する興味深い性質を発現することから盛んに研究が行われている。しかしながら、グラフェンに代表される原子性ハニカム二次元物質は、その電子物性を決定づけるハニカム格子の周期が構成原子間の結合強度に依存するため、物性の制御、及び多様性の観点で課題があった。近年、有機分子を構成要素とした分子性ハニカム二次元物質の構築が達成されつつあり、その物性・周期性制御及び新規機能性付与が期待されている。トリプチセンやトリナフト[3.3.3]プロペラン(TNP)に代表されるプロペラ型分子は、集積化の際ハニカム二次元構造を構築しうる分子骨格の一つであり、不對電子を導入することでハニカム二次元物質特有の固体電子物性の発現が期待される。トリプチセン誘導体においては、集積化によりハニカム二次元構造を構築することが明らかとなっている。一方、TNP は広い π 平面に由来した性質が期待されるものの効率的な合成手法の欠乏のためその利用が非常に限られてきた。更に、両者に共通して電子スピン物性に関する研究例が非常に限られており理解が不十分である。これを踏まえ本論文では、TNP を基盤骨格とした分子群の開発及び集積化構造の構築と電子スピン物性の解明を目的とした。本研究で得られる知見は、プロペラ型分子を基盤としたハニカム二次元物質を開発する上で重要な分子設計指針を与えると期待される。

第一章では研究背景、研究目的及び研究手法について述べる。第二章では TNP の簡易合成について述べる。トリフルオロメタンスルホン酸を用いた環化反応によって 2 段階、収率 54% で TNP の合成が可能となった。第三章では、中性炭化水素ラジカルであるフェナレニルをスピン源としたプロペラ型トリラジカルのスピン構造について述べる。TNP より多段階合成によって得られた **3.1** は、Jahn-Teller 歪により溶液中で鋭角型の C_{2v} スピン構造を、結晶中では鈍角型の C_{2v} 構造を取ることが ESR スペクトル測定、及び X 線結晶構造解析によりそれぞれ明らかとなった。また量子化学計算により鋭角型、鈍角型それぞれにおいて安定解の存在が示唆された。**3.1** のスピン間に働く交換相互作用は $J/k_B = -400 - -600$ K であることが磁化率測定により明らかとなった。これはフェナレニルの分子間に働く交換相互作用とも拮抗するものであり、適切な化学修飾を施すことで集積化構造において Resonance Valence Bond 状態を発現し得る化学種であることが示唆された。

第四章では、プロペラ型トリラジカル(**3.1**)の部分酸化種のスピン構造について述べる。化学酸化によって得られたモノラジカルジカチオン(**3.1²⁺**)は、2つのサイト間で電荷及びスピン(\uparrow)が非局在化し、残りのサイトに電荷(\uparrow)が局在化した特殊なスピン構造を発現する系であることが ESR スペクトル測定により明らかとなった。

第五章、および第六章では、TNP のナフタレンユニットをフルオランテン及びベリレンへとそれぞれ拡張した π -拡張 TNP の合成・集積化、及び電子スピン物性について述べる。TNP をより三段階を経て得られた π -拡張 TNP(**5.1**, **6.1**)のうち **5.1a** ($R = H$)、及びメトキシ誘導体 **5.1b** ($R = OMe$)は F_4 -TCNQ と電荷移動錯体を形成することで、一方 **6.1a** は単成分でそれぞれハニカム二次元集積化構造を構築することが X 線結晶構造解析により明らかとなった。**5.1a** のエトキシ誘導体 **5.1c** ($R = OEt$)、及び **6.1a** の *tert*-ブチル誘導体 **6.1b** ($R = tBu$)を用いて、対応するラジカルカチオン種の電子スピン物性の評価を行った所、化学酸化によって得られた **5.1c** のラジカルカチオン(**5.1c⁺**)は 180–230 K の温度領域において熱活性型のスピンホッピング挙動を示した。一方、**6.1b** のラジカルカチオン(**6.1b⁺**)は 200–300 K の領域で温度に依存せずスピンの 3 つのベリレン間で非局在化することが ESR スペクトル測定により明らかとなり、**6.1⁺**は集積化することによりディラック電子系と同様の二次元電子構造を発現し得る化学種であることが示唆された。これによりプロペラ型ラジカルのスピン密度分布の違いが ESR の時間スケールにおけるスピンの非局在化挙動に及ぼす影響が実験的に明らかとなった。

本研究により母骨格である TNP へのアクセスが容易となり、更に π -拡張 TNP の電子スピン物性及び集積化構造に関する考察から、 π -拡張 TNP がハニカム二次元構造及び二次元電子物性構築に有用な分子群であることが実証された。これらの知見は、プロペラ型分子、特に TNP を基盤としたハニカム二次元電子構造構築の基礎と位置付けられる。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。