



Title	Synthesis and Properties of m-Quinodimethane-Based Non-Kekulé Diradicals
Author(s)	有川, 忍
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92220
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

論文内容の要旨

氏 名 (有 川 忍)	
論文題名	Synthesis and Properties of <i>m</i> -Quinodimethane-Based Non-Kekulé Diradicals (<i>m</i> -キノジメタンを基盤とする非ケクレ型ジラジカル合成と物性)
論文内容の要旨	
本博士論文は、<i>m</i>-キノジメタンを基盤とする非ケクレ型ジラジカル合成と物性についてまとめたものである。ジラジカルは、二つの不対電子に起因する特異な電子状態を持つため、有機磁性体や半導体、色素などの機能性材料として期待され、古くから研究されてきた。このジラジカルを創出するユニットの一つとしてキノジメタン(QDM)があり、<i>o</i>-, <i>m</i>-, <i>p</i>- の3つの異性体が存在する。これまでに合成・単離されたジラジカルは、<i>p</i>-QDM や <i>o</i>-QDM を基盤とする比較的安定な開殻一重項分子である。一方、<i>m</i>-QDM を基盤とする非ケクレ型縮環一重項および三重項ジラジカルは、反応性が高く不安定であるため、合成・単離例はなく、詳細な電子状態や物性は未解明であった。このような背景のもと、申請者は <i>m</i>-QDM を基盤とする非ケクレ型縮環ジラジカルとして、双性イオン構造によって一重項状態を熱力学的に安定化した開殻一重項双性イオン型ジラジカル、および、かさ高い置換基を導入して速度論的に安定化した基底三重項ジラジカルを設計し、その合成・単離と物性の解明を行った。 第一章では、General Introduction として、QDM を基盤とするジラジカルについて概観した。第二章では、<i>m</i>-QDM とジフェニルアミンユニットを持つ開殻一重項双性イオン型ジラジカル合成と特性評価について記載した。この双性イオン型ジラジカルは、双性イオン構造の寄与に加え、ジラジカル構造の寄与があることを実験的に明らかにした。第三章では、<i>m</i>-QDM 構造を有する非ケクレ型基底三重項ジラジカルであるトリアンギュレンに、かさ高い置換基を導入することにより速度論的に安定化した誘導体の合成と特性評価について記載した。この誘導体の基底状態は三重項であり、基底三重項状態と熱励起一重項状態のエネルギー差が非常に大きいことを実験的に明らかにした。第四章では、トリアンギュレン誘導体に窒素カチオンを導入することにより、酸素に対する安定性を向上させた、窒素ドーブトリアンギュレンカチオン誘導体の合成と特性評価について記載した。この誘導体は T_0-T_1 遷移に帰属される強い近赤外領域の吸収と発光を示すことを見出した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (有 川 忍)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	新谷 亮
	副 査	教 授	直田 健
	副 査	教 授	久木 一朗
	副 査	准教授	清水 章弘

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、*m*-キノジメタンを基盤とする非ケクレ型ジラジカル合成と物性についてまとめたものである。ジラジカルは、二つの不対電子に起因する特異な電子状態を持つため、有機磁性体や半導体、色素などの機能性材料として期待され、古くから研究されてきた。このジラジカルを創出するユニットの一つとしてキノジメタン(QDM)があり、*o*-, *m*-, *p*- の3つの異性体が存在する。これまでに合成・単離されたジラジカルは、*p*-QDM や *o*-QDM を基盤とする比較的安定な開殻一重項分子である。一方、*m*-QDM を基盤とする非ケクレ型縮環一重項および三重項ジラジカルは、反応性が高く不安定であるため、合成・単離例はなく、詳細な電子状態や物性は未解明であった。このような背景のもと、申請者は *m*-QDM を基盤とする非ケクレ型縮環ジラジカルとして、双性イオン構造によって一重項状態を熱力学的に安定化した開殻一重項双性イオン型ジラジカル、および、かさ高い置換基を導入して速度論的に安定化した基底三重項ジラジカルを設計し、その合成・単離と物性の解明を行った。

第一章では、General Introduction として、QDM を基盤とするジラジカルについて概観した。第二章では、*m*-QDM とジフェニルアミンユニットを持つ開殻一重項双性イオン型ジラジカル合成と特性評価について記載した。この双性イオン型ジラジカルは、双性イオン構造の寄与に加え、ジラジカル構造の寄与があることを実験的に明らかにした。第三章では、*m*-QDM 構造を有する非ケクレ型基底三重項ジラジカルであるトリアンギュレンに、かさ高い置換基を導入することにより速度論的に安定化した誘導体の合成と特性評価について記載した。この誘導体の基底状態は三重項であり、基底三重項状態と熱励起一重項状態のエネルギー差が非常に大きいことを実験的に明らかにした。第四章では、トリアンギュレン誘導体に窒素カチオンを導入することにより、酸素に対する安定性を向上させた、窒素ドーブトリアンギュレンカチオン誘導体の合成と特性評価について記載した。この誘導体は T_0 - T_1 遷移に帰属される強い近赤外領域の吸収と発光を示すことを見出した。

上述したように、本博士論文はこれまでに単離例のない *m*-QDM を基盤とする非ケクレ型縮環ジラジカルを設計、合成・単離し、未解明の電子状態と物性を詳細に明らかにしたものであり、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。