

京都大学	博士 (工学)	氏名	酒巻 大輔
論文題目	Studies on Electronic Properties of Aromatic Amines with Unique Structures (特異な構造を有する芳香族アミン分子の電子的性質に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>芳香族アミンの電子的性質は、窒素核間の結合様式 (オルト、メタ、パラ異性体) と分子全体のトポロジーという 2 つの要素によって大きく異なることが知られている。本論文における研究では、オルト、メタ、パラの三種のフェニレンジアミンを機能性分子構築のための基本ユニットとみなし、これらを組み合わせることによって異なるトポロジーを有する一連の分子群を合成している。特に従来報告例の少なかった大環状構造を有する分子群、およびそれらの三次元的拡張である積層型分子について重点的に検討し、これらに対する電気化学的および分光学的測定を行うことにより、分子内における電荷移動とスピン間相互作用に主眼を置いた、構造と電子的性質との相関の解明を目指している。本論文はその結果をまとめたもので、緒論と結論及び本文七章から構成されている。</p> <p>序論では、芳香族アミン化合物の分子構造と電子的性質との関連について、これまでの研究例を引用して概説している。</p> <p>第一章では、パラフェニレンジアミンを dendritic 構造に拡張した分子の合成を行い、それらの酸化体の分子内における正電荷(あるいはスピン)の分布について各種分光法および量子化学計算を用いて調べている。その結果、一電子酸化状態では分子中央に分布していた正電荷が、多電子酸化状態ではクーロン反発を軽減するために dendritic 構造の末端へと移ることを明らかにしている。</p> <p>第二章では、八つの窒素核を大環状部に有するオクタアザシクロファンについて結合様式の異なる二種類の異性体を合成し、その酸化体の電子的特性の違いについて調べている。電気化学的測定の結果、両化合物とも分子内の八つの窒素核の存在によって、安定な 8 電子酸化状態までの達成が可能であることを明らかにしている。また両化合物の第一酸化電位および酸化体の近赤外吸収の波長を比較することによって、パラフェニレンジアミン部位がより拡張されている分子では酸化時に発生するラジカルスピンの分子内のより広い範囲に非局在化し、カチオン状態が安定化されることを明らかにしている。さらにパルス電子スピン共鳴(ESR)法を用いて両化合物の多価カチオン種のスピン多重度を測定し、その結果、メタおよびパラフェニレンが交互に連結したオクタアザシクロファンのテトラカチオンが、その構造から期待される最大のスピン多重度であるスピン五重項状態を実際に示すことを明らかにしている。</p> <p>第三章では、酸化状態においてより高いスピン多重度を持つ分子を構築するためのアプローチとして、強磁性カップリングユニットを介して大環状分子を連結するという新たな手法を採用し、その最初の例として強磁性カップリングユニットを介して二つのテトラアザシクロファンを連結した分子を合成し、その電子的性質について調べている。パルス ESR 法によって 6 電子酸化体のスピン多重度を測定し、スピン七重項状態の存在を確認している。この結果は二つの大環状部位のスピンが、リンカー上のスピンを介してすべて強磁性的に結合していることを示しており、有機高スピン分子の構築において、本章で採用されたアプローチが有効であることを示唆している。</p> <p>第四章では、二つの大環状芳香族アミンを環状に連結した分子の合成と電子的性質の解明を行っている。この化合物は 12 個の窒素核を有する複雑な構造を呈するが、</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	酒巻 大輔
<p>容易に入手可能な 1,3,5-トリアミノベンゼン誘導体と 1,4-ジブロモベンゼンとのパラジウムカップリングによりワンポットで合成することに成功している。単結晶 X 線解析によってその特異な構造を明確に決定することに成功し、二つのテトラアザシクロファン部位はわずかにスライドした形で向かい合った構造をとることを明らかにしている。モノカチオンの溶液中における ESR スペクトル波形は温度依存性を示し、このスペクトル変化を、二つの環状部位のスライド運動に起因するスピン密度分布変化の仮定によって再現することに成功している。パルス ESR 測定によって多価カチオンは高スピン状態をとることを確認し、スピン多重度は最大で 4 電子酸化時に五重項状態が発現することを明らかにしている。</p> <p>第五章、第六章では環状芳香族アミンの三次元的な拡張系として、ベンゼン環をリンカーとして三回対称性をもつ平面状ユニットを層状に連結した化合物の合成と電子的特性について検討している。第五章ではメタフェニレンを介して 1,3,5-トリアミノベンゼンを二層および三層に連結した積層分子の合成と物性解明を行っている。X 線結晶解析によって両化合物の構造を明らかにすることに成功しており、積層したベンゼン環同士の面間距離はいずれも約 4.8 Å で平面部分とリンカーがほぼ直交することを明らかにしている。また電気化学的測定の結果、この骨格では酸化時にリンカー部分が反応点となり電解重合を起こすものの、適切な置換基の導入によって安定な多段階酸化が可能となることを明らかにしている。</p> <p>第六章ではメタフェニレンをリンカーとして二つのトリフェニルアミンを積層した分子について検討している。X 線結晶解析の結果、この分子はほぼ完全な三回対称構造をもち、二つのトリフェニルアミンはほぼ完全に重なり合って向かい合うことを明らかにしている。第一酸化電位は非常に低い値を示し、カチオン状態では発生したスピンの上下の層にわたって非局在化していることを示している。ジカチオンの ESR 測定の結果、123 K においては明確な三重項シグナルを示すこと、また温度低下に伴うシグナル強度の減少に基づいて基底状態が一重項であることを明らかにし、シグナル強度-温度グラフと理論式とのフィッティングから交換相互作用の値を -41 K と見積もっている。結合様式から予測できる基底状態は三重項であることから、この基底状態の逆転は特異な立体構造に起因すると考察している。</p> <p>第七章においては、<math>\pi</math> 共役系がさらに近接して積層した芳香族アミン分子として、オルトフェニレンを介して二つのパラフェニレンジアミンを連結させた分子の合成と物性解明を行っている。X 線結晶解析によって、積層した二枚のベンゼン面間の距離は約 3 Å と非常に接近していることを明らかにしている。電気化学的測定によって第一および第二酸化電位の差が非常に大きいことを示し、さらに一電子酸化体の ESR 測定によって発生したラジカルスピンは低温においても分子全体に非局在化していることを示唆している。これらの結果から、オルトフェニレンで架橋された二つのパラフェニレンジアミンは、リンカーにメタフェニレンおよびアルキル鎖を用いた場合よりも電子的相互作用が増加することを明らかにしている。</p> <p>結論においては、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、芳香族アミン化合物の構造-物性相関の解明を目的として、特異な構造を有する芳香族アミン化合物を合成し、それらについて理論・実験の両面から電子物性の解明を行った研究をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. パラフェニレンジアミンを dendritic 状に拡張した分子について、酸化時に発生したラジカルスピンの分子内分布が、酸化の進行に従って分子中央から分子末端へと移行することを各種分光法による測定および量子化学計算によって明らかにした。
2. 単環状構造を有する芳香族アミンの物性解明を目指して、結合様式の異なる二種類のオクタアザシクロファンを合成することに成功した。これらの多価カチオン種についてパルス電子スピン共鳴法(ESR)測定を行うことにより、極低温において高スピン状態と低スピン状態が混在したスペクトルを得た。この結果から、巨大単環状芳香族アミンにおいては、柔軟な骨格がもたらす構造変形によってスピン整列が一部阻害されることを明らかにした。
3. より高いスピン多重度を持つ系を構築するためのアプローチとして、強磁性カップリングユニットを介して剛直な環状分子を連結するという新たな手法を考案し、それに基づいて設計した分子を実際に合成した。6電子酸化体がスピン七重項状態を示すことをパルス ESR 法によって確認し、本研究で採用した分子設計指針の妥当性を示した。
4. 二つのテトラアザシクロファンをベルト状に連結した、従来報告例のないトポロジーをもつ分子の合成に成功した。モノカチオンの ESR スペクトルの温度変化を、特異な立体構造に起因する分子変形を考慮することによって説明することに成功した。
5. 環状芳香族アミンの三次元的な拡張系として、メタフェニレンを介して 1,3,5-トリアミノベンゼンを二層および三層に連結した積層分子の合成に成功し、X線結晶解析によってこれらの特異な立体構造を明らかにした。これらの分子骨格は酸化に対して不安定で電解酸化時に重合を起こすが、末端にパラフェニレンジアミンを導入することによって安定な多段階酸化が可能であることを明らかにした。
6. メタフェニレンを介して二つのトリフェニルアミンを積層した分子の合成に成功した。そのジカチオンの温度可変 ESR 測定によって、基底状態が一重項であることを明らかにした。
7. オルトフェニレンを介して二つのパラフェニレンジアミンが連結した分子の合成に初めて成功した。X線結晶解析によって二つのパラフェニレンジアミン間の距離は約 3 Å と非常に接近していることを明らかにした。さらに電気化学的および各種分光法によって二つのパラフェニレンジアミン間には強い電子的相互作用が働いていることを明らかにした。

以上要するに、本論文は適切な分子設計によって多様な電子物性を示す芳香族アミン化合物の構築が可能であることを明らかにしており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。