

氏 名	わか 若 宮 淳 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2273 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Cationic Species of Sulfur-Containing Cyclic π -Conjugated Systems Surrounded by Rigid σ -Frameworks (強固な σ 骨格で囲まれた含硫黄環状 π 共役系カチオン種に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 松 紘 一 教 授 植 村 榮 教 授 玉 尾 皓 平

論 文 内 容 の 要 旨

環状 π 共役電子系の化学は理論と実験の両面から、また物理化学から有機化学に及ぶ幅広い分野で研究されてきた。特に硫黄を含む π 共役系化合物は高い π ドナー性を示し、テトラチアフルバレンやポリチオフェンなどに代表されるように、機能性材料としての応用研究の対象となっている。これらのカチオン種は、p-ドープ状態の極限的なモデル構造とみなすことができ、その構造と電子的性質の解明は、新たな機能性材料分子の設計指針を得る上でも重要と考えられる。本論文は特に強固な σ 炭素骨格で囲まれた含硫黄環状 π 電子系カチオン種の合成および構造と性質について詳細に検討したもので、序論および6章からなっている。

序論では、研究の背景とその目的、および本論文の概要が述べられている。

含硫黄 π 共役系化合物の中でもチオフェンは、 π ドナー性機能性材料としてのポリあるいはオリゴチオフェンの最小構成ユニットであるが、そのラジカルカチオンは極めて不安定である。一方、2個の硫黄原子を含む六員環 π 共役系化合物である1,2-および1,4-ジチインは、 π 電子過剰の8 π 電子系であり、優れた π 電子供与能が期待されるが、それらのカチオン種に関する系統的研究例は少ない。第1章では、これらのカチオン種の安定化を目的として、強固な σ 炭素骨格であるビスクロ [2.2.2] オクテン (以下 BCO と略記) が縮環したチオフェン、1,2-ジチイン、および1,4-ジチインを合成し、それらの電子的性質について検討している。

第2章では、BCO骨格の縮環という構造修飾によりチオフェンのラジカルカチオン塩の単離に初めて成功し、ESRスペクトルと理論計算の結果から、 α 位炭素上にスピンの局在化すること、またその結果三重項酸素と容易に反応して、2個のカルボニル基でプロトンを経由して、珍しい構造をもつエンジオンカチオンを安定な生成物として与えることをX線結晶構造解析に基づいて明らかにしている。

第3章では、BCO骨格の縮環した1,4-ジチインのラジカルカチオンを、空気中でも極めて安定な塩として単離し、X線結晶構造解析によりその構造決定に初めて成功している。ジチイン環は平面構造であり理論計算からの予測が実証された。また、ESR測定における ^{33}S による分裂定数の比較から、BCO骨格の縮環が陽電荷のみならずスピンの非局在化にも有効であることを見出している。さらにジカチオンを室温において安定に発生させ、6 π 芳香族性をもつことを理論計算結果とともに実験的に明らかにしている。

第4章では、BCO骨格の縮環した1,2-ジチインのラジカルカチオンについて、ESR測定と理論計算の結果に基づいて、そのスピン分布を明らかにしている。また、ジカチオンを安定に発生させ、1,4-ジチインの場合と同様に6 π 芳香族性をもつことを見出している。さらに、ラジカルカチオンが不均化反応により、二つのジスルフィド結合の間で渡環相互作用をもち4中心7電子構造により著しく安定化された、新規なテトラチアビスクロ骨格を有するラジカルカチオン塩を与えることを見出している。

オリゴチオフェンのカチオン種は、導電性高分子のポーラロンおよびバイポーラロンのモデル化合物として非常に興味深

い。第5章では、BCO骨格の縮環によるカチオン種の安定化効果に加えて、その立体効果によりカチオン種の二量化形成を抑制し、単分子そのものの性質を解明することを目的として、BCO骨格の縮環したチオフェンの2, 3, 4, および6量体オリゴマーを合成し、その電子的性質について検討している。

第6章では、上記2および3量体のラジカルカチオン塩を空気中でも極めて安定な濃緑色および濃青色結晶として合成・単離して、X線結晶構造解析によりそれらの詳細な構造を決定することに初めて成功し、顕著なキノイド型構造の寄与を実験的に明らかにしている。さらに、2および3量体のジカチオンについて、NMRスペクトル測定結果から、基底一重項であることを明らかにしたのに加え、4および6量体のジカチオンを空気中でも極めて安定な結晶として合成・単離し、X線結晶構造解析によりそれらの結晶構造を決定することに初めて成功している。これらのジカチオンにおいてもオリゴチオフェン部の炭素—炭素結合長はキノイド型構造の寄与により平均化され、2および3量体の場合と同様に基底一重項であることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、周囲をとり囲む強固なビシクロ炭素骨格の σ - π 相互作用ならびに立体効果によって著しく安定化した含硫黄環状 π 共役系カチオン種を新たに合成し、その構造ならびに電子状態について、X線結晶構造解析、NMR、ESR、理論計算などにもとづいて詳細に検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 2個のビシクロ[2.2.2]オクテンが縮環したチオフェンの一電子酸化により、ラジカルカチオン塩を単結晶として単離することに初めて成功し、さらに三重項酸素との反応により新規なプロトンキレート型カチオン塩を与えることを見いだした。

2. 2個のビシクロオクテンの縮環した1,2-および1,4-ジチインを初めて合成し、これらをラジカルカチオン塩に変換した。さらに二価カチオンについて、NMR観測と理論計算により芳香族性の存在を明らかにした。また、1,2-ジチインラジカルカチオンの不均化によって生じる、2個のジスルフィド結合間の渡環相互作用により安定化したテトラチアビシクロ骨格をもつ新規ラジカルカチオン塩のX線結晶構造解析に初めて成功した。

3. ビシクロ炭素骨格によって立体保護された一連のオリゴチオフェンを初めて合成し、これらが σ - π 共役によって上昇した最高被占軌道をもち良好な π 電子供与体となることを、電気化学測定および理論計算の結果から明らかにした。

4. 上に述べた一連の新規オリゴチオフェン類から安定なラジカルカチオン塩および二価カチオン塩を単離することに初めて成功し、X線結晶構造解析によりこれらが高い平面性とキノイド構造をもち、導電性 π 共役系高分子のポーラロンおよびバイポーラロンのモデルとなることを実験的ならびに理論計算により明らかにした。

以上要するに、本論文は著しく安定化した含硫黄環状 π 共役系カチオン種を新たに合成しその性質を明らかにするとともに、今後の機能性 π 共役系化合物の分子設計指針となるいくつかの新しい知見を含むもので、学術上、實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15年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。