

氏 名	やま ざき だい すけ 山 崎 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2814 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	Structural and Machanistic Studies on Cyclic π -Conjugated Systems Annulated with Bicyclo [2.2.2] octene Units (ビシクロ [2.2.2] オクテンの縮環した環状 π 共役系に関する構造化学的ならびに反応機構論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 澤 文 幸 教 授 大 江 浩 一 教 授 中 村 正 治

論 文 内 容 の 要 旨

環状 π 共役系化合物にビシクロ [2.2.2] オクテン (以下, BCO と略記) を縮環させることにより, ビシクロ骨格の σ - π 共役効果ならびに立体保護効果を利用して π 共役系を著しく安定化することができる。本論文は, この手法を用いて, これまで合成の極めて難しかった不安定化学種を単離し, それらの立体構造, 電子構造ならびに反応機構の特徴を, X 線結晶構造解析, NMR, ESR, 理論計算などの解析手法を用いて研究した結果をまとめたものであり, 序論および本論 6 章から構成されている。

序論では, 研究の背景と目的, および本論文の概要が述べられている。

第 1 章では, BCO を縮環させたジベンゾチオフェンを用いて, そのラジカルカチオン塩を安定に単離し, X 線結晶構造解析することに初めて成功している。このラジカルカチオンは, 本質的には理論計算から予測される最安定構造をとっているが, 結晶空間における対アニオンとの相互作用によってキノイド型構造の寄与も大きい。また, このラジカルカチオンが, 分子内における立体反発の緩和を駆動力として転位反応を起こすことを見出し, 生成物であるアレニウムイオンについても X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

第 2 章では, BCO を縮環させたチオフェン環と, 溶解性向上のためにオクチル基を導入したチオフェン環とを組み合わせ, オリゴチオフェン 8 量体を新たに合成している。この化合物は, 中性状態では, かさ高いオクチル基と隣接するチオフェン環の硫黄原子との立体反発のために π 共役に制限が認められるが, ジカチオンへと変換されると, キノイド構造の寄与によって分子の平面性が増大し, 8 個のチオフェン環全体に共役が広がることを見出している。また, このオリゴチオフェンジカチオンが, BCO 骨格による立体保護効果に起因して分子間相互作用をもたず, 単分子として振舞うことを利用して, ESR 測定による電子状態解析を行い, 基底一重項状態をとることを明らかにした。

第 3 章では, 両端のチオフェン環にのみ BCO を縮環させたターチオフェンのラジカルカチオン塩を合成単離し, UV-vis-NIR と ESR スペクトル測定および X 線結晶構造解析を行っている。X 線結晶構造解析の結果, この系では理論計算から予測されるように, 立体保護のない中央のチオフェン環部分で強い分子間相互作用が可能であり, 両端部分の立体反発を緩和するために湾曲した 2 分子が π ダイマーを形成することを明らかにしている。また, このラジカルカチオン塩の電子状態を, 固体温度可変 ESR を用いて解析することにより, 400 K において, π ダイマーの熱励起三重項状態に由来するシグナル ($g=2.00164$ および $g=4.0072$) の観測に成功した。

第 4 章では, BCO が縮環したテトラチアフルバレン (TTF) を合成し, そのラジカルカチオンおよびジカチオンの塩を単離している。X 線結晶構造解析の結果, これらのカチオン種は理論計算からの予測に合致した結合長の変化を示し, パッキング構造からは顕著な分子間相互作用は確認されなかった。低温での温度可変 UV-vis-NIR 測定の結果, ラジカルカチオン状態ではスペクトルに変化は観測されず, π ダイマーの形成は認められなかったが, 中性分子とラジカルカチオンを 1 : 1 で含む溶液では, 温度の低下に伴って既存のピークは減少し, 2 分子の TTF が会合してラジカルカチオンを形成し

ていることを示す新たなピークの観察に成功している。すなわち、BCO の縮環による立体的な制約から、この TTF2 分子の混合原子価錯体が交差型に相互作用していることを明らかにした。

第 5 章では、すべてのチオフェン環に BCO が縮環したピチオフェンおよびターチオフェンについて、中性分子とラジカルカチオンとの間の自己電子移動反応の速度解析を行っている。これらの中性分子から 1 電子が引き抜かれると、チオフェン環が芳香族構造からキノイド構造へと変化し、その分子内再配列エネルギーが比較的大きいため、一般の有機分子よりも電子移動速度は遅くなると予測される。実際、この現象を利用することにより有機ラジカル種の解析に通常用いられる ESR よりもタイムスケールの長い NMR による速度解析が可能となり、これにより活性化エネルギーの決定に成功している。 $\Delta G^\ddagger$ はピチオフェンについて 7.0 kcal/mol、ターチオフェンについて 7.1 kcal/mol と求まり、これらの電子交換プロセスが類似の機構で進行していることを明らかにした。

第 6 章では、 σ - π 共役効果と立体保護効果によるカチオン種の安定化以外の BCO 骨格の利用法として、その高い対称性を効果的に活用した研究を展開している。すなわち、2 個の BCO 骨格が縮環したシクロペンタジエン (Cp) を合成し、そのアルカリ金属塩 CpM (M=Li, Na, K) の溶液中における動的挙動の精密解析に成功している。従来は、 ^{23}Na NMR および ^{39}K NMR の分解能が低いために、この CpM 種の溶液中における金属カチオンの挙動を NMR により直接観測した例はなかった。これに対して BCO 骨格を導入した本系では、 ^{13}C NMR を用い、BCO のメチレン炭素シグナルを指標として、CpM 種の配位状態変化を精密に解析することが可能であり、これにより、アルカリ金属の種類を問わず、その溶液中における動的挙動を系統的に解析することがはじめて可能となった。 M^+ イオンは主に分子内で配位面を交換しており、CpM が 2 分子関与する分子間交換プロセスは比較的に遅いことが明らかとなった。また、 M^+ イオンが Li^+ , Na^+ , K^+ と大きくなるのに伴い、この分子内交換の活性化障壁が約 2 kcal/mol 程度ずつ低下していくことを示した。

論文審査の結果の要旨

環状 π 共役系化合物にビシクロ [2.2.2] オクテンを縮環させることにより、ビシクロ骨格の σ - π 共役効果ならびに立体保護効果を利用して π 共役系を著しく安定化することができる。本論文は、この手法を用いて、これまで合成の極めて難しかった不安定化学種を単離し、それらの立体構造、電子構造ならびに反応機構の特徴を、X 線結晶構造解析、NMR、ESR、理論計算などの解析手法を用いて研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ジベンゾチオフェンにビシクロオクテンを縮環させることにより、そのラジカルカチオン塩を安定に単離し、X 線結晶構造解析することに初めて成功した。また、このラジカルカチオンが、分子内における立体反発の緩和を駆動力として転位反応を起こすことを見出し、生成物であるアレニウムイオンについても X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

2. ターチオフェンの両端にビシクロオクテンを縮環させた化合物を合成し、そのラジカルカチオン塩について、UV-vis-NIR、ESR および X 線結晶構造解析を用いて検討した。その結果、二つのラジカルカチオンが中央部分で互いに強く相互作用し、両端部では立体反発を避けて湾曲した π ダイマーを形成していることを見出した。また、ESR 測定により、400 K において、 π ダイマーの熱励起三重項状態の観測に成功した。

3. ビシクロオクテンが縮環したテトラチアフルバレン (TTF) を合成し、そのラジカルカチオン塩とジカチオン塩の単離と X 線結晶構造解析に成功した。低温における温度可変 UV-vis-NIR 測定により、2 分子の TTF が 1 ユニットのラジカルカチオンを形成し、ビシクロオクテンの縮環による立体的な制約から、これらが交差型に相互作用している可能性が示された。

4. 2 個のビシクロオクテンが縮環したシクロペンタジエン (Cp) のアルカリ金属塩 CpM (M=Li, Na, K) について、アルカリ金属カチオンの溶液中での動的挙動を初めて系統的に解析することに成功した。

以上、要するに、本論文は、独自の分子設計概念に基づいて種々の π 共役系不安定化学種の合成単離に成功し、それらの性質を精密に解析したものであり、今後の機能性 π 共役系化合物の設計指針となるいくつかの重要な新発見を含むもので、学術上、実際に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 19 年 2 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。