

氏名 畠 中 邦 夫

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第177号

学位授与の日付 平成8年3月21日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 フェナレニル構造を基盤とする新規安定中性ラジカルの開発

論文審査委員 主査 教授 渡 辺 芳 人

教授 小 林 速 男

助教授 宮 島 清 一

助教授 山 下 敬 郎

教授 中 筋 一 弘（大阪大学）

教授 工 位 武 治（大阪市立大学）

論文内容の要旨

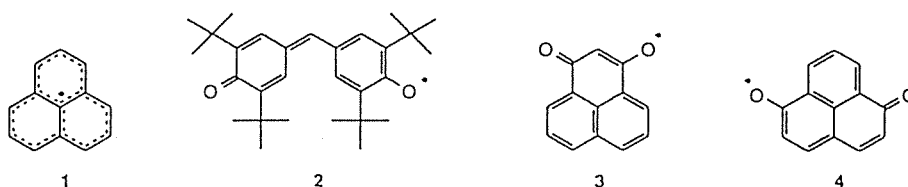
ラジカルは不対電子を一つ以上持つ分子あるいは原子の総称である。開殻電子構造を持つラジカルは非常に反応性に富み、多くの化学反応の中間体として非常に大きな位置を占める化学種である。その一方で、純物質として取り扱うことのできる、すなわち結晶として安定に単離される安定ラジカルの化学が存在する。

近年、この安定ラジカルに注目が向けられている。有機固体化学は様々な興味深い物性を秘めており、その電子物性に関する研究がさかんに行われている。有機強磁性体の実現に向けた研究もその一端であり、安定ラジカルはその構成成分の一例として注目されている。

有機磁性体に関する研究の進展には、新しい安定ラジカルの開発が待たれていると考える。また非常に反応性の高い有機ラジカルを安定に単離しようという試みは、このような固体物性への応用という意味だけではなく、構造有機化学的にも非常にチャレンジングで興味深い研究テーマであると考えられる。以上のような観点から、本研究者は強磁性体への応用のような固体物性を念頭に置き、中性ラジカル結晶による強磁性発現の設計指針を活用し、新しい安定中性ラジカルの分子設計、合成、単離、検出をめざした基礎研究を行った。

第1章 分子磁性の研究を指向した新規安定中性ラジカルの分子設計指針

有機ラジカルの安定性について、既知の安定ラジカルを例に挙げながら考察した。さらに有機ラジカルの固体物性、特に分子磁性に注目し、分子間に強磁性的な相互作用を有するラジカルを例に挙げながらその強磁性的相互作用の発現の機構についてまとめた。これらをもとに分子間に強磁性的相互作用を有することが期待されるような安定ラジカルの分子設計指針について考察した。本研究者はフェナレニルラジカル 1 とガルビノキシルラジカル 2 に着目し、これらのラジカルの電子的特性を合わせ持つ新規中性ラジカル 3 および 6-オキソフェナレノキシルラジカル 3、4 を分子設計した。



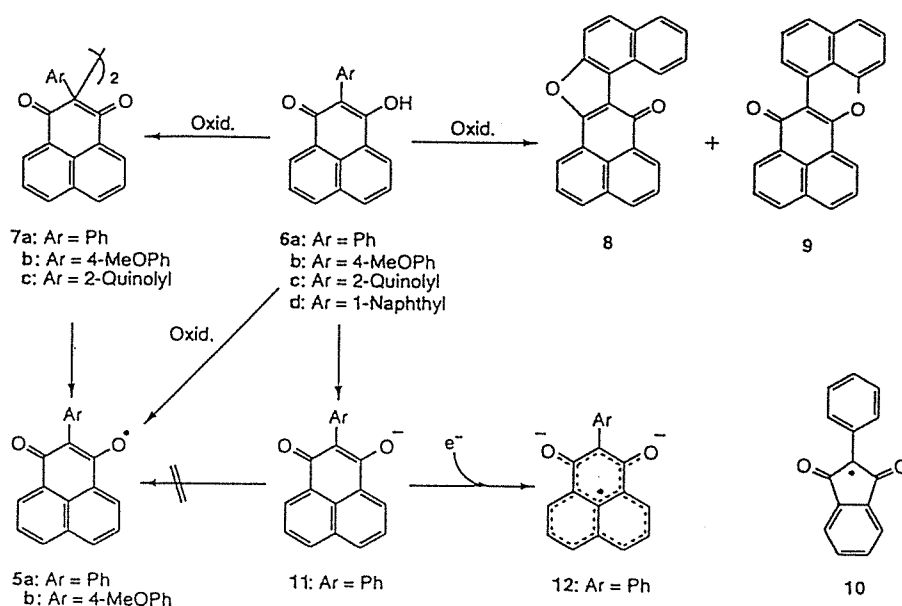
第2章 3-オキソフェナレノキシルラジカル

新規に分子設計した3-オキソフェナレノキシルラジカル 3 の電子構造の特色を分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果をもとに考察した。この結果を活用しスピン密度の高くなる2位にアール基を導入したラジカル 5 を設計し、対応するヒドロキシ体、3-ヒドロキシフェナレノン誘導体 6 の酸化反応からその発生、単離を検討した。いずれの場合も中間体としてラジカル 5 の存在を強く示唆するような生成物 7、8、9 が単離された。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 5 a、b は ESR チューブ中での 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体 6 a の酸化反応、二量体 7 a、b の熱分解反応により観測された。ESR スペクトルの測定結果や分子軌道計算の結果から、ラジカ

ル 5 a、b はベンジルラジカル型の電子構造を持つこと、フェナレニルラジカル 1 とは逆のスピ密度、SOMO の係数の分布を持つことが明らかになった。また類似構造を持つ 2-フェニル-1, 3-インダンジオニルラジカル 10 との比較からラジカル 5 a の分子構造に関する検討を試みた。

さらにヒドロキシ体 6 a のアニオン種 11 の電解 ESR スペクトル法により目的とするラジカル 5 a の発生を検討したが、相当するジアニオンラジカル 12 が観測されるという結果を得た。ジアニオンラジカル 12 は、フェナレニルラジカル 1 と同様の電子構造を持つラジカルであることが ESR スペクトルの測定結果や分子軌道計算の結果から明らかになった。



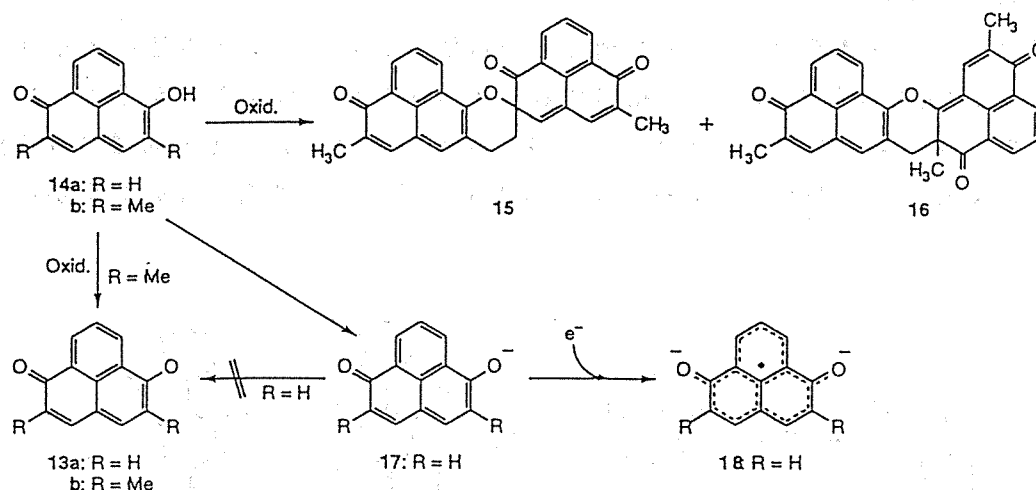
第 3 章 6-オキソフェナレノキシルラジカル

6-オキソフェナレノキシルラジカル 4 は分子磁性への応用だけではなく、フェナレニルラジカル 1 とは逆のスピ密度分布を持つラジカル 3 の共役拡張系として有機化学的にも非常に興味を持たれるラジカルである。まずラジカル 4 の電子構造の特色を分子軌道法に基づくスピ密度計算の結果をもとに考察した。この結果を活用しスピ密度の高くなる 2、5 位にメチル基を導入したラジカル 13 b を設計し、対応する 6-ヒドロキシフェナレノン誘導体 14 b の酸化反応からその発生、単離を検討した。中間体としてラジカル 13 b の存在を強く示唆するような生成物 15、16 が単離された。

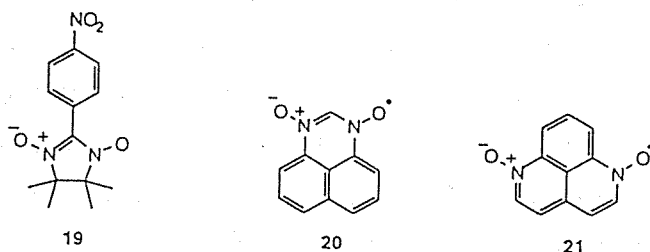
6-オキソフェナレノキシルラジカル 13 b は ESR チューブ中での 6-ヒドロキシフェナレノン誘導体 14 b の酸化反応により観測された。ESR スペクトルの測定結果や分子軌道計算の結果から、ラジカル 13 b はフェナレニルラジカル 1 とは逆のスピ密度、SOMO の係数の分布を持つことが明らかになった。また共役系の拡張によりラジカル 3 (5) に比べ安定であることを示唆する結果を得た。この結果を活用し、ラジカル 4 の単離をめざした 6-ヒドロキシフェナレノン誘導体を設計し、その合成を計画している。

さらにヒドロキシ体 14 a のアニオン種 17 の電解 ESR スペクトル法により目的とするラジカル 13 a の発生を検討したが、相当するジアニオンラジカル 18 が観測されると

いう結果を得た。ジアニオンラジカル 18 は、フェナレニルラジカル 1 と同様の電子構造を持つラジカルであることが ESR スペクトルの測定結果や分子軌道計算の結果から明らかになった。



本研究者はフェナレニルラジカル 1 と 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド 19 に着目し、これらのラジカルの電子的特性を合わせ持つ新規中性ラジカル 1、3-および 1,6-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル 20、21 を分子設計した。これらのラジカル 20、21 電子構造の特色を分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果をもとに考察した。ラジカル 20、21 はフェナレニルラジカル 1 と同様の電子構造を持ち熱力学的に大きな安定化の効果が期待されること、大きなスピン分極が生じており有機強磁性体の実現に非常に有利な点を持つラジカルであることが明らかになった。



審査結果の要旨

有機伝導体、有機超伝導体、あるいは有機磁性体の開発・実現は、有機固体化学の重要な研究課題であり、現在盛んに研究されている分野の一つである。有機固体の磁性に関する研究は非常に多いが、遷移金属を含まない“純粹”に有機化合物からなる強磁性体の例は少ない。こうした状況の中で、畠中邦夫君は本来反応性が高い有機ラジカル化合物を安定に単離出来る化合物の分子設計を目指した。この研究は、有機強磁性体への発展を念頭に置いて行われている点も特徴的である。

具体的には、学位論文のタイトルで「フェナレニル構造を基盤とする新規安定中性ラジカルの開発」とされているように、フェナレニル構造を基本骨格とする一連の化合物を合成し、ラジカルの検出を試みている。特に、フェナレノキシラジカルの電子構造の特色を分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果をもとに、高いスピン密度が期待される2位にアリアル基を導入することでラジカルの発生・単離を検討した。結果的には、標題化合物の二量体の熱分解反応によってラジカルを検出することに成功した。EPRスペクトルの解析と、分子軌道計算の結果から、フェナレノキシラジカルがベンジルラジカル型の電子構造を有していることが明らかとされた。

複雑な芳香核を有する化合物の合成という難関を突破して初めて本題であるラジカルの生成・キャラクタリゼーションへと進めるという点で、本研究の達成には相当な困難を伴ったものと推測される。しかしながら、本申請者はそうした状況を克服して本論文を完成しており、高く評価したい。

こうした研究成果は、三報の論文（英文）としてまとめられており、本審査委員会では、畠中邦夫氏の提出論文は学位を与えるに相応しいものとなっていると判定した。

また、面接による試験は、はじめに出願者に学位論文の内容を約1時間で発表してもらい、その後1時間半にわたって質疑応答を行った。良く準備された資料を使って発表が行われ、出願者が真摯な態度で研究に臨み、問題点を深く抽出し、その解決に向かって努力された姿が印象的であった。研究内容や関連する分野についての質問にも適切に答えていた。

本論文は日本語で書かれているため、提出された英文による研究要旨や既に発表されている三報の論文（英文）を中心に英語力を審査し、語学力に何等問題はないと判定された。公開発表会における発表も良く整理されており、合格と認定した。