

氏名	吉田 考平
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	第 6234 号
授与報告番号	甲第 3519 号
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	新規フェノチアジン酸化体及び関連化合物の合成と性質に関する研究 (Studies on Syntheses and Properties of New Phenothiazine Cationic Species and Their Related Compounds)
論文審査委員	主査 教授 岡田 恵次 副査 教授 森本 善樹 副査 教授 佐藤 和信

論文内容の要旨

本研究ではフェノチアジンを基本骨格とした新規フェノチアジン酸化体及び関連化合物に関する研究を行っており、序論 1 章と本論 2、3、4 章から構成されている。

序論では、本研究の背景と目的、本論について概説した。

第 2 章では、ホウ素-窒素ラジカルカチオンの結合性に興味を持ち、酸化可能なフェノチアジンとホウ素からなるトリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン及びその一電子酸化体の合成を行った。一電子酸化体は、1 つのフェノチアジンにラジカルカチオンのスピンの電荷が局在化し、その酸化された窒素とホウ素との結合長が顕著に長くなっていた。カチオン性の窒素の p 軌道がホウ素の空の p 軌道との相互作用を避けた結果、その結合長が伸びることを見出した。

第 3 章では、ジイソプロピルアミノボランにフェノチアジンを 2 つ置換した化合物とその関連化合物としてジヒドロフェナジン誘導体、フェノキサジン誘導体を合成し、酸化挙動を検討した。ジアルキルアミンとホウ素との結合は二重結合性が大きいいため、フェノチアジン誘導体において、ホウ素-窒素ラジカルカチオン結合はトリス(*N*-フェノチアジニル)ボランよりも長くなった。さらに、一電子酸化状態でのホウ素の電子不足状態を B-N 二重結合の寄与により補えるため、CV 測定において、二電子酸化体の生成が観測できた。実際にジヒドロフェナジン誘導体においては、二電子酸化体は単離困難であったが、三重項種と考えられる信号が ESR 測定より観測できた。

第 4 章では、ベンゾチアジノフェノチアジン酸化体及びその誘導体について検討した。二電子酸化体の基底状態として三重項、開殻一重項、閉殻一重項の種々の電子構造が考えられる。実験及び理論計算から、キノイド構造型の寄与があり、15% の一重項ビラジカル性を有することを明らかにした。続いて、ベンゾチアジノフェノチアジンに安定ラジカルを導入した化合物を合成し、その一電子酸化体の性質について検討した。その結果 ESR 測定より、三重項種と帰属できる許容遷移及び禁制遷移を観測することができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は典型的な含窒素硫黄電子供与体であるフェノチアジンを基本骨格として、ホウ素原子導入や縮環の手法により、新たな電子供与体を合成し、それらの中性種と酸化体の性質を明らかにしたものである。

第 1 章では、フェノチアジン誘導体のこれまでの研究について概説している。第 2 章では、電子供与性なフェノチアジンと電子不足系のホウ素原子を組み合わせたトリフェノチアジニルボランならびにその一電子酸化体を合成し、X 線構造解析によりそれらの構造を明らかにした。一電子酸化体では、吸収スペクトルや ESR スペクトルから、ラジカルカチオンのスピンの電荷が 1 つのフェノチアジン環に局在化していることを明らかにした。フェノチアジンの酸化に伴い、フェノチアジン窒素 p 軌道とホウ素の空の p 軌道の捻じれ角は大きくなり、ほぼ直交した構造となることを明らかにした。窒素・ホウ素結合長も長くなることを実験的に明らかにした。このことは、ホウ素の空の p 軌道とカチオン性の窒素 p 軌道の間に安定な一電子結合が生成しないことを意味している。

第 3 章では、ジイソプロピルアミノボランに 2 つフェノチアジンを導入した関連化合物について検討した。ジイソプロピルアミンとホウ素との結合は二重結合性が大きいいため、ホウ素の電子不足が解消されるため、この化合物では、電気化学的測定により、二つのフェノチアジンの酸化波が可逆に観測された。またその化学種に相当する三重項ジカチオン種が凍結 ESR 測定により観測された。

第 4 章では、ベンゾチアジノフェノチアジンの酸化体について検討し、そのジカチオン種の基底状態は開殻一重項種であることを明らかにした。

以上のように、本論文はフェノチアジンを基本骨格に用いて、ホウ素原子導入や縮環の手法により、新しい π 電子共役系化合物を合成し、その性質を明らかにした。これらの知見は機能性有機化合物の研究分野に大きく寄与する結果であり、博士（理学）を授与するに値すると審査した。