

氏名 杉 浦 健 一

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第35号

学位授与の日付 平成4年 9月28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 プロトン-電子連動型分子性錯体の合成研究

論文審査委員 主 査 教 授 薬 師 久 彌

教 授 中 筋 一 弘

教 授 吉 原 經 太 郎

助 教 授 山 下 敬 郎

教 授 矢 野 由 美 彦（群馬大学）

論文内容の要旨

分子性錯体キノヒドロンは、ヒドロキノン (QH_2) とキノン (Q) とから構成されており、水素結合と電荷移動相互作用を持つことに特色がある。この錯体に静水圧を印加すると相転移が誘起されることが、近年見出された。この相転移はプロトンと電子とが連動的に QH_2 から Q へと移動し、セミキノン中性ラジカルが生成したものであると考えることができる。このようにして生成した Proton and Electron Transfer (PET) state は、水素結合のネットワークを持つ中性ラジカルの集合体であると考えられる。上記のような PET state をできる限り常態に近い条件下で実現し得る物質、あるいはその手法の開発を目指して水素結合を伴った電荷移動錯体の合成と、その物性評価を行った。構成分子には (a) QH_2 の HOMO が高く Q の LUMO が低いこと、(b) QH_2 の酸性度が高く Q の塩基性度が高いことの二つの条件が要請されるが、そのための具体的な手法として、次の3点について検討を行った。① キンヒドロン錯体に置換基を導入し、分子、及び分子集合体に与える摂動を検討する。② キンヒドロン錯体の π 電子系を拡張して、その効果を検討する。③ プロトンと電子の両者を供与し得る新既なドナー分子の設計と合成、及びそれを用いた錯体の物性評価を行う。それぞれの具体的成果を以下に述べる。

① キンヒドロンの置換基効果：キンヒドロンには母体のベンゾキンヒドロンを選択し置換基をモノ置換から、順次ビス、トリス、テトラキス置換と増やしていき、86種の QH_2 - Q 系の合成を行った。まずそれらの分子の酸化還元挙動について評価を行った。 QH_2 の HOMO、 Q の LUMO の置換基依存性を調べるため、 QH_2 とテトラシアノエチレン、 Q と N,N -ジメチルアニリンとを組み合わせ、溶液中の CT 遷移エネルギー値 (それぞれ $h\nu_{CT1}$ 、 $h\nu_{CT2}$ とした) を求めた。 $h\nu_{CT1}$ は QH_2 の HOMO の、 $h\nu_{CT2}$ は Q の LUMO のエネルギーレベルの相対的变化を示すと考えられる。これらの値と置換基定数との間には良好な直線関係が成立することが見いだされた。また、二つの直線の傾きはほぼ等しい値を示している。すなわち導入した置換基はヒドロキノンとキノンとに同程度の摂動を与え分子間 HOMO-LUMO gap は導入し

た置換基によらず一定であることを明らかにした。

次に、得られたキンヒドロロン錯体のCT遷移エネルギー値を測定したところ、一部の置換基を除いて1.9～2.3 eVの領域に見い出された。しかしながら、硫黄原子、セレン原子を導入した錯体では例外的に低エネルギーシフトして観察された。メチルチオ基、臭素を導入した錯体では、1.68 eVにまで及んでいる。この値は、②の検討（後述）で得られた π 電子拡張キンヒドロロンに匹敵する値である。このような分子間HOMO-LUMO gapを減少させるカルコゲン原子の効果については、構成分子自身の電子状態に由来するものであるのか、あるいは集合体において発現されるものであるのが必ずしも明かではない。しかしながら今後の分子設計に活用すべき重要な知見である。振動スペクトルの圧力効果はOH、及びC=O伸縮振動の低波数側へのシフトが見い出され、キンヒドロロンと同様の挙動を示した。すなわち、この結果は水素結合距離の減少と、電荷移動量の増大を示唆する。

次に分子間相互作用を増大させることを目的として長鎖アルキルチオ基 SCH_{2n+1} を導入し、その効果について検討を行った。錯体のOH伸縮振動、及びC=O伸縮振動等の電荷移動量を鋭敏に反映する分子内振動は、炭素数nが増加するに従って水素結合距離の減少と電荷移動量の増加を示唆する挙動を示した。このことは、導入したアルキル鎖が長くなるに連れアルキル鎖間に自縛効果が働き、結晶を加圧したことと同じ効果が発現したと解釈することができ、長鎖アルキルチオ基の導入が本研究目的に有効な手法であることを明らかにした。

② 拡張キンヒドロロン： π 電子拡張キンヒドロロンにはビフェノキンヒドロロン系、スチルベンキンヒドロロン系、2,6-ナフトキンヒドロロン系を基本電子系に選択し、構成成分とその錯体の合成、及びそれらの評価を行った。得られたキンヒドロロン錯体の固体状態での電子スペクトルを測定した結果、分子間CT遷移に帰属できる吸収が見出された。拡張キンヒドロロンはベンゾキンヒドロロンよりも低エネルギーにCTバンドを有しており（1.5～1.7 eV）、このことは分子間HOMO-LUMO gapの減少を示している。又、圧力下での振動、及び電子スペクトルの挙動を検討したところ、母体のベンゾキンヒドロロンと同様の挙動を示し、かつ、より低圧力で圧力応答性が観測された。

③ 新しい電子系の構築：新既なドナー分子の分子設計とその合成、キノン類との錯体合成、ドナー分子の分子レベルでの酸化還元挙動、及び錯体の物性について検討した。ここで設計した新しいドナー分子はヒドロキノンと同様、2電子、2プロトンを放出し得る構造を有している。その電子供与能、プロトン供与能を評価したところ、ヒドロキノンよりドナー性が向上している物質が見出された。これらのドナー分子を用いてキノン類との錯体合成を試みたところ、p-ベンゾキノンとから構成される錯体と、クロラニルと水分子とから構成される錯体という興味深い2つの物質が得られた。

前者の錯体の振動、及び電子スペクトルは、水素結合を伴った電荷移動錯体であることを示唆した。しかしながら、その結晶構造は極めて特異的であることが見出された。ドナー分子の水酸基はベンゾキノンとの間に無限の水素結合鎖を形成している。そしてドナー分子のジスルフィド結合のねじれにより $[1, 1, 0]$ と $[1, -1, 0]$ の2方向に積層している。この錯体について圧力下での相転移について検討したところ、圧力応答性が見い出された。

後者の錯体の水素結合様式は、これまでに知られているキノヒドロロン類と異なる。すなわちドナー分子の水酸基は、配位水を介してキノンカルボニル基との間に水素結合を形成しており、ドナー分子とアクセプター分子とは直接水素結合をしていない。ドナー分子とアクセプター分子とは交互に積層して一次元カラムを作り、このカラム間が水分子により結びつけられ、ジグザグ状のシートを構成している。この中の水分子が隣接するシート中のキノンと水素結合して3次元的な結晶が構成されている。この錯体の圧力応答性を検討したところ、クロラニルのC=O伸縮振動に由来する吸収の吸収端数の変化は見い出されなかった。従って、測定した圧力下では電子移動は生じていない。このことより、プロトン-電子連動現象は、ドナー分子とアクセプター分子とが直接水素結合をしていることが重要な要因の一つである、と結論できる。

以上、本研究では水素結合を伴った電荷移動錯体の合成と錯体の諸性質について考察を行い、プロトン電子連動型分子性錯体に基づく新物質開発の端緒となった。

論文の審査結果の要旨

キンヒドロロンにおいて数万気圧の高圧力下で観測されている電子とプロトンの連動的移動 (PET) 状態は新しい電子・格子相互作用系であり、その固体物性に興味を持たれている。杉浦健一君の学位論文は水素結合を持つ電荷移動錯体におけるこのPET状態を常圧下で実現させるための分子設計に関する有機合成の研究であり、以下の3つの方向からの研究を展開している。

まず置換基効果の研究ではキンヒドロロンに様々な置換基を導入した86種類の分子を系統的に合成し、以下の2つの重要な発見を行っている。まずこれらの置換基の中で-SMeや-SeMeなど硫黄やセレンを含む置換基がPET状態を実現する上で有効であることを見出した。次に「ファスナー」効果として知られているアルキル鎖による締め付け効果がキンヒドロロンの系でも有効に働くことを見出した。これは高圧力状態を置換基によって実現する有力な方法である。

次に拡張キンヒドロロンにおける研究では π 電子系を拡張することによってPET状態を安定化させることを目的として、ビフェノキノン、スチルベンキノン、2,6-ナフトキノンの系統で17種の分子を合成した。これらのキンヒドロロン錯体の電子状態を検討した結果、キンヒドロロンより低い圧力下でPET状態が実現されていることを確認した。

最後に非対称型錯体の研究では、酸素、硫黄、セレン原子を含む非平面のヒドロキノンを10種類合成し、これらとキノンとの電荷移動錯体を検討している。このうち2つの錯体で単結晶作成に成功し、結晶構造を決定している。ヒドロキノンが非平面であるために極めて特異な構造をとっているが、いずれの錯体も電荷移動相互作用と水素結合を具備している。これらの内ジスルフィド結合を含む錯体はキンヒドロロンとは全く異なる構造ながら高圧下でPET状態へ移行することを確認している。

以上のように本研究は固体物性論的に興味のもたれるPET状態を常圧下で作出しようという意欲的な合成研究であり、今後の発展に貢献できる重要な発見を幾つか行っており、学位論文に十分値すると判断した。