

氏名 伊藤哲二

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第176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 エチレンジアミノグリオキシム金属錯体を用いたプロ
トン-電子連動システムの開発

論文審査委員 主査教授 渡辺芳人
教授 田中晃二
助教授 松本吉泰
助教授 鹿野田一司
教授 三谷忠興
(北陸先端科学技術大学院大学)
教授 中筋一弘(大阪大学)

電荷移動錯体は、電子を他に与えやすい（イオン化エネルギーの小さい）ドナーと電子を受け取りやすい（電子親和力の大きい）アクセプターから成る分子集合体である。この一連の化合物の中で、電荷移動相互作用と共に水素結合相互作用が物性に顕著な影響を与える例として、近年、キノヒドロノン錯体の中性-中性ラジカル相転移が見出された。この相転移は圧力の印加により図1に示したようにプロトンと電子が連動的にヒドロキノンからキノンへと移動し、セミキノン中性ラジカルが生成したものであると考えられる。しかしながら、この相転移の発現には30Kbar以上の圧力印加が必要であり、詳細な物性検討を行うにはより穏やかな条件下でこの相転移を実現させる必要がある。

この目的の達成には、電荷移動相互作用を促進させる、あるいは電荷移動相互作用に換わる相互作用を導入することが必要である。具体的には、遷移金属錯体の利用が考えられる。遷移金属錯体を利用することの利点としては次の2点が挙げられる。(1) 同じ配位子でも遷移金属を選択することによって分子のHOMOあるいはLUMOのエネルギーレベルを調節することができる。(2) 金属-金属間あるいは金属-配位子間相互作用を利用できる。以上のことを考慮すると、水素結合相互作用と遷移金属錯体の持つ特徴を組み合わせることにより、穏やかな条件下でプロトンと電子の連動移動が発現し、このものは特異な物性を示すことが期待される。

本研究では、その第一段階として、遷移金属錯体を含み、かつ、水素結合と電荷移動相互作用をもつ分子集合体を合成し、その物性を検討することを目的とした。以下に本論文の構成に従って要点をまとめる。

第1章 序論：先に述べたように、水素結合と電荷移動相互作用を組み合わせることにより、プロトン-電子連動系に見られるような興味ある挙動を示すこと、また、このような挙動をより穏やかな条件下で発現させるためには、遷移金属錯体の導入が最適であると考察した。さらに、これまでに報告されている遷移金属錯体及び、強い金属-金属間相互作用をもつ1次元高伝導性錯体の構造、物性を顧みること、目的とする分子集合体の合成への指針を得た。即ち、プロトン及び、電子のドナーとしては π 共役系の拡張、置換基の導入が比較的容易なグリオキシム類を配位子とする金属錯体を用い、アクセプターとしてはキノン類、TCNQ等の有機分子を用いることとした。

第2章 エチレンジアミノグリオキシム錯体の合成と性質：ジアミノグリオキシム(H_2dag)1は、先に述べた指針に合致する有望な配位子である。しかし、水素結合部位の多さから分子集合体中での水素結合ネットワークは複雑なものとなり、これは物性評価を行う上で大きな障害となる。そこで、水素結合様式を制御するため、二つのアミノ基間にエチレン鎖を導入したエチレンジアミノグリオキシム(H_2edag)2を分子設計し、合成を行った。次いで、2を用いて中性錯体である $M(Hedag)_2$ 3($M=Ni, Pd$)を合成し、単結晶のX線結晶

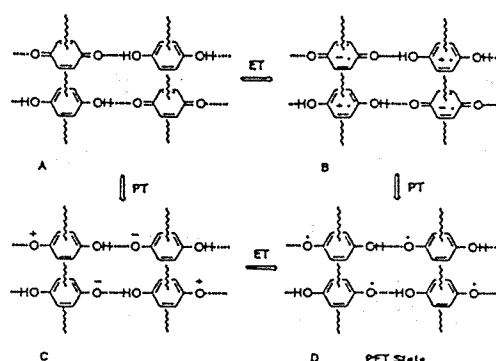
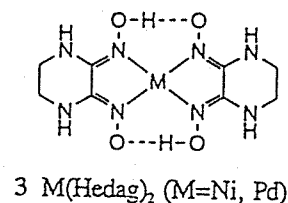
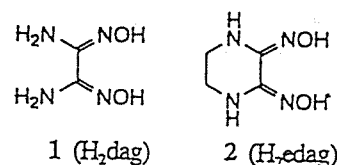
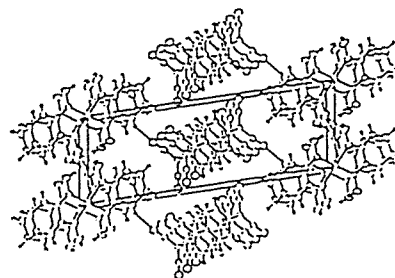
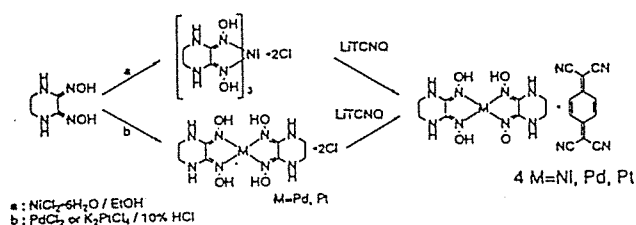


図1 プロトン-電子連動系

構造解析を行い、それらの水素結合様式について検討を行った。その結果、ニッケル錯体では金属錯体間に2種類水素結合が確認された。また、パラジウム錯体では金属錯体間に1種類の、金属錯体と結晶溶媒として含まれているDMSOとの間に1種類の水素結合が確認された。これらはいずれもジアミノグリオキシム錯体に比べ、シンプルな水素結合ネットワークを形成している。これら中性錯体のドナー性は、定量的に表すことができなかった。しかし、DDQ、TCNQ等の有機アクセプターと固相で反応させると電荷移動相互作用に起因するとみられる深色への色の変化が見られることから、これらの金属錯体がドナーとしての能力を持つことを示している。



さらに、スキーム1に従いTCNQとの電荷移動錯体4を合成し、良好な単結晶が得られたパラジウム錯体についてX線結晶構造解析を行った。その結果、金属錯体とTCNQは分離積層型のスタッキングを形成しており、そのカラム間に水素結合の存在が確認された。また、これ以外に、隣接する金属錯体カラム間に水素結合の存在が認められた(図1)が、ジアミノグリオキシム類似体に比べ水素結合ネットワークが単純化されていることが確認できた。



スキーム1 $[M(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$ の合成.

図1 $[Pd(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$ の結晶構造.

第3章 $[M(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$ の物性：得られた電荷移動錯体4について電気伝導度、スペクトル等の測定を行った。その結果、TCNQの結合長比、赤外振動スペクトル及びラマンスペクトルからTCNQの電荷移動度は0.6~0.7と求められた。この結晶の電気伝導度を四端子法で測定したところ、サンプル依存性はあるものの室温で数十 Scm^{-1} と比較的高い値を示した。温度変化に対する電気伝導度の挙動は、室温付近では金属的もしくは活性化エネルギーの低い半導体的であり、180~120K付近で相転移が見られた。それよりも低温側では活性化エネルギーの大きい半導体的な挙動を示した(図2)。また、電気伝導度の温度依存性にはヒステリシスが見られ、昇温時の電気

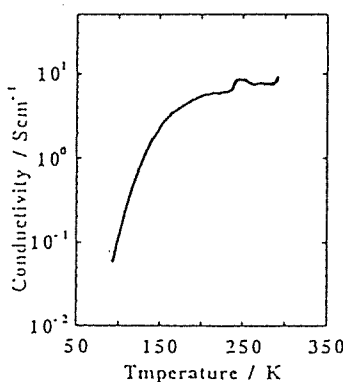


図2 $[Pd(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$ の電気伝導度の温度依存性.

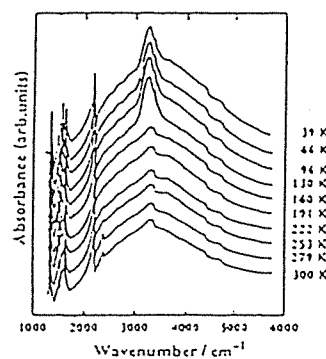


図3 $[Pd(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$ の振動スペクトルの温度依存性.

伝導度は冷却時のそれよりも低いことがわかった。

[M(H₂edag)(Hedag)]TCNQ(M=Pd,Pt)の振動スペクトルをKBrペレットで測定したところ、サンプル依存性があるが、低温において水素結合領域の吸収が著しく増加するのが観測された(図3)。この吸収強度の温度依存性には電気伝導度と同様なヒステリシスが観測された。

これらの結果は、低温において水素結合とTCNQの伝導電子間に強い相互作用が生じることを示している。即ち、室温付近ではTCNQの伝導電子はTCNQカラム全体に非局在化しており、高い電気伝導性を示す(図4a)。ところが、低温ではTCNQの二量化により、伝導電子がTCNQカラム内を移動する速度が低下すると、TCNQカラム内で伝導電子が局在化し、TCNQ⁻とTCNQ⁰の混合原子価状態が生じる。これに伴いTCNQ⁻の部分と水素結合しているプロトンはTCNQ

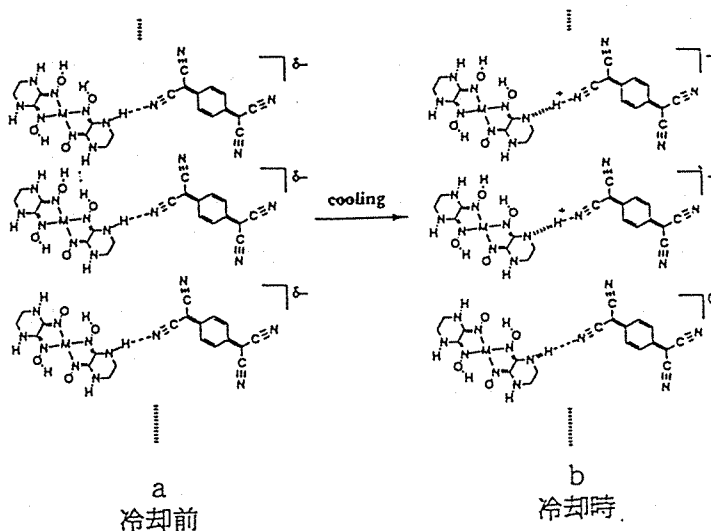
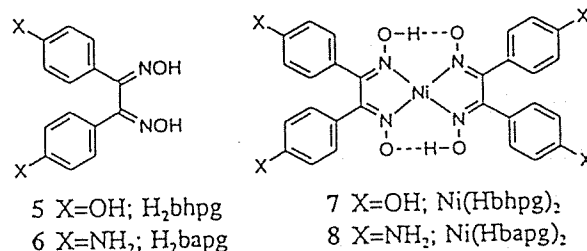


図4 冷却による[M(H₂edag)(Hedag)]TCNQの挙動。

側に引き寄せられ、TCNQ⁰の部分と水素結合しているプロトンは金属錯体側に移動する(図4b)。この状態では、プロトンと電子間の静電引力がさらに強くなり、単なる二量化よりも更なる伝導電子の局在化をもたらし、電気伝導度は著しく減少する。これが電気伝導度測定に観測される相転移であり、このとき、伝導電子の移動速度が水素結合しているN-H伸縮振動の振動速度と同程度になると、電子と水素結合の相互作用によりN-H伸縮振動吸収の強度が著しく増加すると考えられる。

以上のように、エチレンジアミノグリオキシムを配位子とする金属錯体を含む電荷移動錯体において、水素結合と電子との相互作用が観測された。このような相互作用が認められた例はこれまでになく、特異な物性をもつ新規物質として期待される。

第4章 π拡張グリオキシム錯体の合成と構造：π拡張グリオキシムとしてジフェニルグリオキシムに水酸基及び、アミノ基を導入したビス(ヒドロキシフェニル)グリオキシム(H₂bhpg)5、ビス(アミノフェニル)グリオキシム(H₂bapg)6を合成した。また、酢酸ニッケルとの反応によって得られた錯体Ni(Hbhpg)₂7、Ni(Hbapg)₂8の再結晶を行い、得られた単結晶のX線結晶構造解析を行った。その結果、7では隣接する錯体のフェニル基同士が水素結合を伴った重なりを持つことが分かった。その平面間距離は3.34Åで、ベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離である3.4Åより多少短い(図5)。8においても同様にフェニル基同士の重なりが見られる。この場合は水素結合は存在しないが、平面間距離は3.40Åとベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離と同程度である。



このような系では、アクセプターを加えることにより、共役系での電荷移動及び水素結

合の相互作用が、金属錯体のキレート部分でスタッキング様式が制御され得る分子集合体を構築できると期待される。

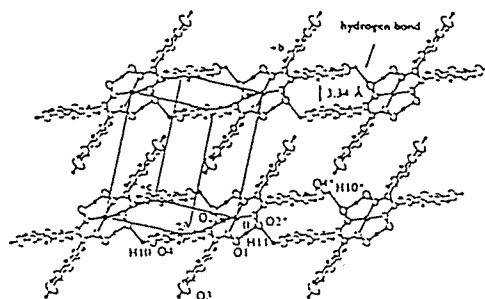


図5 Ni(Hbhp)₂·7の結晶構造

審査結果の要旨

電荷移動錯体は、電子供与体と電子受容体から構成されるが、電荷移動相互作用と共に水素結合相互作用が物性に顕著な影響を与える例が最近報告されている。こうした分子集合体では、30 Kbar以上の圧力を加えることで相転移が生ずる。本学位論文では、相転移の発現を穏和な条件で実現させるために、遷移金属錯体の利用を提案している。遷移金属錯体を用いると、1) 同じ配位子でも遷移金属の選択によって分子のフロンティア軌道を制御することが可能となる、2) 金属-金属間あるいは金属-配位子間相互作用を利用できる等の利点が上げられる。以上の考察をもとに、水素結合と電荷移動相互作用を持つ分子集合体を合成した。

具体的には、配位子としてエチレンジアミノグリオキシムを合成し、NiおよびPd錯体として単結晶のX線結晶構造解析を行い、水素結合様式に関する詳細な検討を行った。さらに、電子受容体としてTCNQを用いることで電荷移動相互作用を実現し、その単結晶構造の解析から、金属錯体とTCNQは分離積層型のスタッキングを形成しカラム間で水素結合を生じている点を確認している。

得られた電荷移動錯体の電気伝導度、振動スペクトル等の測定から、電荷移動度を定量的に求めている。温度変化に対する電気伝導度の検討からは、室温付近では金属的もしくは活性化エネルギーの低い半導体的な性質を示し、180-120K付近で相転移が起こり、さらに低温側で活性化エネルギーの大きい半導体的な挙動を示すことを明らかにした。また、電気伝導度の温度依存性にはヒステリシスが見られ、低温下では水素結合とTCNQの伝導電子間に強い相互作用が生じていることが明らかとなった。今回観測された水素結合と電子との相互作用はこれまでに前例がなく、本系が特異な物性を持つ新規物質であることが期待される。

こうした研究成果は、既に四報の論文(英文)としてまとめられており、本審査委員会では、伊藤哲二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、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2時間にわたって質疑応答を行った。良く整理された資料を使って発表が行われ、複雑な解析についてもわかりやすく解説を加え、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おり、提出された英文による研究要旨および出願者らが既に発表している四報の論文(英文)を参考にしながら英語力を審査し、合格と判定された。

公開発表会における発表も良く整理されており、論文内容、口述試験を含めて合格と認定した。