

氏 名 鈴木 和 治

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第486号

学位授与の日付 平成12年9月29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 ヘテロ原子を含む有機アクセプター分子の合成

論文審査委員

主査	教授	薬師	久彌
	教授	渡辺	芳人
	教授	小林	速男
	助教授	井上	克也
	教授	岡田	恵次 (大阪市立大学)
	教授	山下	敬郎 (東京工業大学)

論文内容の要旨

本論文では、有機電気伝導体の構成成分であるアクセプター分子について考察を行った。特に、結晶内での原子接触を考慮し、硫黄や窒素を用いた修飾型アクセプターについて検討した。

有機電気伝導体はドナーおよびアクセプターの2つの成分によって構成される。ドナー成分の開発は、**TMTSF** や **BEDT-TTF** など、超伝導体の構成分子が合成されることによって大きな発展を遂げた。これらドナー分子の特徴は、分子内に硫黄、セレン等のヘテロ原



子が数多く含まれ、分子間でのヘテロ原子間接触が有効に利用されていることである。このヘテロ原子間接触により伝導経路が増加し、金属状態が低温まで保たれる。さらに極低温まで金属状態が保たれた場合には超伝導相へと転移するものが現れる。

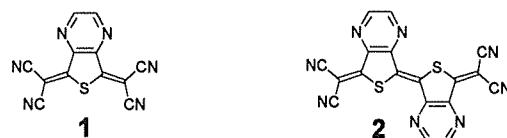
これに対しアクセプター成分の開発は充分ではない。有機アクセプターとして広く用いられている **TCNQ** では、分子内の π 電子系が水素原子やシアノ基で覆われているために、ドナーで見られるような原子間接触が現れにくい。このため、金属的な結晶が得られた場



合でも一次元性が強く、低温では絶縁体に転移してしまう。低温まで金属状態を保つためには、アクセプターにもヘテロ原子を導入し原子間接触によって伝導経路を増加させることが必要となる。

そこで、ヘテロ原子を含むアクセプターの開発を目的として研究を行った。これまでもヘテロ原子を導入したアクセプターがいくつか合成されているが、いずれも電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩などの結晶を与えにくく、結晶構造解析が行われた例は少ない。本研究では、比較的多くの単結晶試料の作製に成功し、結晶構造解析から結晶内に見られる様々な分子配列とヘテロ原子間での原子接触を観測することができた。

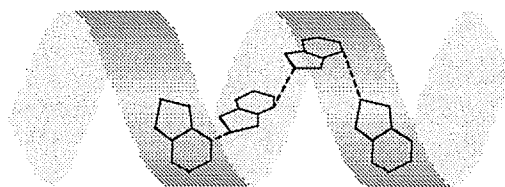
はじめに分子の母体骨格として **TCNQ** を用いた。**TCNQ** の炭素原子2つを硫黄原子で等電子的に置換し、さらに電子吸引性のヘテロ環であるピラジンを縮環させた **1** を合成した。合成の際に反応副生成物として、**1** の二量体 **2** を得ることができた。還元電位を測定した



結果、**1** は、やや弱いアクセプターであることが明らかになった。つまり、キノイド環に硫黄原子を導入したことや、芳香環(ピラジジン環)を縮環させたことによりキノイド構造が安定化したために、電子受容性が減少したものと考えられる。**2** は **1** に比べ、さらに弱いアクセプターである。しかし、拡張した π 電子系を持つために分子内クーロン反発が小さ

いという特徴を持つ。

1 は中性状態で 2 種類の多形結晶を与えた。X 線結晶構造解析を行った結果、一方の結晶内では 1 の硫黄原子とピラジン環の窒素原子との間で原子間接触が観測された。この原子間接触により 1 は、らせん状に連なる興味深い分子配列をとることが明らかになった。

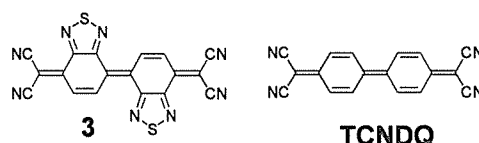


1 のらせん状配列 (ヘテロ環部分のみを表示) 点線は原子間接触

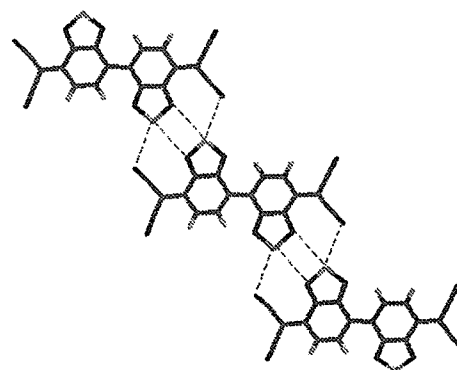
分子軌道計算により各原子上での実行電荷を計算したところ、硫黄原子は正電荷を帯び、窒素の周辺に位置する原子が負電荷を持つことから、らせん状の分子配列の形成には、電荷間に働く静電引力が寄与しているものと考えられる。

Tetrathiafulvalene(TTF)と 1 から 1:2、3:2 の組成比を持つ 2 種類の電荷移動錯体を得ることができた。結晶構造解析の結果、これらは、いずれも交互積層型に準じた結晶構造をもつことが明らかになった。このため電気伝導度が低く半導体ではあるが、組成比が 1:1 ではないことから、典型的な交互積層型の結晶とは異なり、分子配列にはいくつかの特徴が見られた。

ビスキノイド型アクセプター 2 はモノキノイド型アクセプター 1 に比べ π 電子系が拡張しているために分子内クーロン反発が小さいという特徴を持つ。しかし、電子受容性が弱いために電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成は困難であった。そこで強い電子受容性を持つビスキノイド型アクセプター 3 を合成した。3 の骨格分子である、TCNDQ は、中性状態では不安定であるが、3 のようにヘテロ環を縮環することにより安定分子として単離することが可能となった。アクセプター 3 は強い電子受容性を持つことから、各種ドナーと高導電性の電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩を形成する。



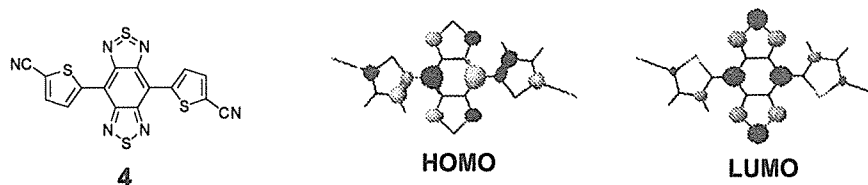
中性状態での 3 の X 線結晶構造解析を行った。その結果、隣接分子間に原子間接触が観測され、ヘテロ環部分が互いに接近しあった帯状の分子配列をとることが明らかになった。また、 Et_4N^+ 、 Me_4P^+ を対イオンとするラジカルアニオン塩を得ることができた。これらはいずれも 1:1 の組成比を持つために半導体であった。しかし、X 線結晶構造解析を行ったところ、ラジカル塩においても硫黄-窒素原子間に原子間接触が観測され、中性結晶と同様に帯状の分子配列が観測された。3 は結晶内では中性、アニオンいずれの状態においてもヘテロ原子間接触により帯状に連なる分子配列を示す傾向が強いことが明らかになった。



(Me_4P)3 で見られる 3 の帯状配列。点線は原子間接触

分子軌道計算によって、HOMO、LUMO での軌道係数分布を求めたところ、合成したアクセプターは、いずれもヘテロ原子上での軌道係数が小さいことが明らかになった。この

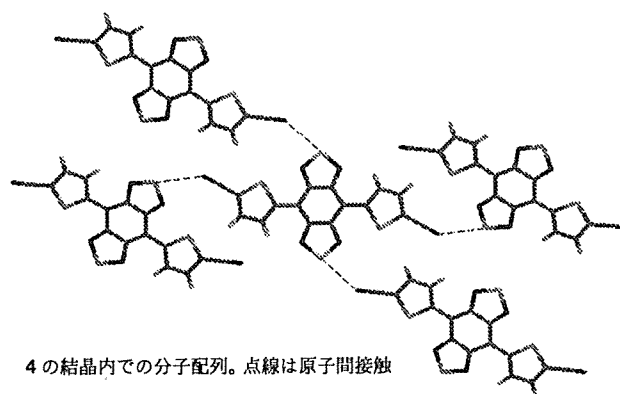
ため原子間接触が観測された **3** のラジカル塩においても原子接触を通しての電子移動は起こりにくいものと考えられる。ヘテロ原子間接触によって伝導経路の増加を期待するのであれば、ヘテロ原子上での HOMO、LUMO 係数が大きな分子を用いるべきである。このような考えをもとに、アクセプター **4** を合成した。 **4** は中性状態では 4 価の硫黄を含んでいる。電子を受け取ることにより 2 価硫黄が生成し、アニオン状態が安定化されるためアク



セプターとしての機能を持つ。 **4** は電子受容性がやや弱いため電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作製には成功していない。しかし、中性状態での結晶構造解析を行ったところ、ヘテロ原子間に数多くの原子接触が観測された。 **4** は LUMO 係数が大きく、さらに原子間接触が現れやすい分子形状を持つことから、結晶中で多次元的な伝導経路を形成する可能性が高い。

以上の研究により、ビスキノイド型アクセプターが有機伝導体の構成分子として優れていることを明らかにした。さらにヘテロ原子を導入することによって、

分子配列の制御や、ヘテロ原子間での電子移動が期待できるアクセプターが合成可能であることを明らかにした。



4 の結晶内での分子配列。点線は原子間接触

論文の審査結果の要旨

有機導電体の分野の研究の発展には成分分子となる電子供与体および受容体の開発が極めて重要である。従来、電子受容体の開発は電子供与体に比べて不十分であり、報告されている電子受容体の種類も少ない。本論文ではヘテロ原子の特徴を考慮して様々な π 拡張型電子受容体が設計合成され、それらの性質や構造が詳細に研究されている。また、新規に合成した電子受容体を成分とする電荷移動錯体やアニオンラジカル塩がつくられ、高導電性有機物質を与えるための電子受容体の設計指針が議論された。

新規な電子受容体としてチエノピラジンユニットを有する一連の TCNQ (テトラシアノキノジメタン) 誘導体が合成された。こうしたユニットを有するアクセプターは初めての例であり、また、ユニット数を 1~3 と変えて、共役系の長さを調整している点は注目される。この系では電子受容性が弱いため高導電性物質を与えることは出来なかったが、電気化学的な測定から π 共役系が長くなると電子受容性が低下し、分子内クーロン反発が小さくなるという新しい知見を得ている。さらにヘテロ原子の分子間相互作用により中性状態でラセン構造などの特異な集合体構造を形成することや、TTF (テトラチアフルバレン) との錯体で新しい型の構造を見つけている。

強い電子受容体としては 2 つのチアジアゾール環が縮環した TCNDQ (テトラシアノジフェノキノジメタン) 誘導体を合成している。この分子は中性状態で単離できた TCNDQ 類の最初の例であり、TCNQ と同程度の電子受容性と小さなクーロン反発を有する。種々の電子供与体と電荷移動錯体を形成し、一部は高い導電性を示した。また、アニオンラジカル塩が単結晶で単離され、X 線結晶構造解析から、硫黄—窒素間に短い原子間接触が観測された。また、この TCNDQ のユニットとチオフェン TCNQ のユニットを併せ持つ分子を合成し、構造と電子受容性の関係を明らかにした。これらの分子は 500 nm を超える長波長部に強い吸収を有する高度に分極した特異な分子である。

さらに、ヘテロ原子上に LUMO の係数を有する電子受容体としてビスチアゾールユニットを有する TCNDQ 類縁体と超原子価硫黄を有するビスチアジアゾロベンゼン誘導体を開発している。このうち TCNDQ 類縁体は TCNQ よりも強い電子受容体であり、環内に窒素原子を有する安定な TCNQ 類の最初の例である。超原子価硫黄を有する分子の電子受容性は低いが生シアノメチレン基を持たない分子として新奇性があり、ヘテロ原子接触で生成する特異な結晶構造も興味深い。

このように鈴木君の論文ではヘテロ原子の性質を巧みに利用して種々の興味ある電子受容体の合成に成功している。これらの化合物は有機導電体の成分分子として有用であるばかりでなく、複素環化学の分野でも特異な構造と性質で注目されるものであり、本論文は博士論文に値すると判断した。

約 1 時間の論文発表に引き続いて、約 1 時間にわたり博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関して口述試験を行った。鈴木君は研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると同時に、有機化学などの関連分野の基礎知識についても修得していると判断された。また、英文要旨や報告論文から、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、鈴木和治君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有して

いると判断した。また、公開発表会の発表もよく整理されており、全ての質問に的確に答えた。