

氏 名 玉 木 浩 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第289号

学位授与の日付 平成9年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 1,3-および1,6-ジアザフェナレンを構成分子として含む

新規水素結合型分子集合体の開発

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小林 速男

教 授 北川 禎三

教 授 渡辺 芳人

助 教 授 山下 敬郎

教 授 中筋 一弘 (大阪大学)

教 授 小林 啓二 (東京大学)

第1章 序論

圧力を印可したベンゾキンヒドロンの固体状態での振動スペクトルの解析により、プロトンと電子が連動的に移動して、中性セミキノンラジカル相へ転移したと解釈される結果が得られた。この現象のようにプロトンと電子が固体中で連動的に相互作用する物質の例はほとんど無く、この物質がどのような物質を発現するか興味を持たれる。しかし、この相転移に必要な圧力は30 kbar以上のため、各種の物性測定は困難である。以上の観点より、より低圧でプロトンと電子が連動的に相互作用する新しい物質系の開発は興味深いと考える。彼らの研究グループでは、これまでフェナレニル電子系を含む化合物の合成とその性質を研究してきた。この相転移現象の分子レベルでの解釈を行い、今回、これまでの研究の知見より、基本的電子系としてフェナレニルを選択し、フェナレニル骨格に水素結合相互作用可能な部位を導入して、まずは1,3-および1,6-ジアザフェナレンを分子設計した。これらジアザフェナレンはフェナレニルアニオンと同数の 14π 電子を有し、 π 電子過剰な電子系と解釈でき、電子ドナーとして作用すると予測される。すなわち、「水素結合型電荷移動錯体」の構成分子として期待される。しかし、1,3-および1,6-ジアザフェナレンを固体物性に用いた研究の報告例は無く、それらの固体状態での性質は未知である。そこで、これらジアザフェナレンを固体物性の研究に展開するための第一段階として、分子間水素結合を形成した集合体の構築および結晶構造解析を行う方針を立てた。

第2章 置換基を導入した1,3-および1,6-ジアザフェナレンの分子設計、合成と分子間水素結合の評価

キンヒドロロンでは分子間水素結合の形成に伴い、実測の電荷移動遷移エネルギーが構成分子の酸化還元電位から求められる計算値よりも小さくなることが明らかになっている。この知見をジアザフェナレンに応用した場合、アクセプター分子との分子間水素結合の強さの相違に基づいた電荷移動量の制御により、水素結合型電荷移動錯体の物性に何らかの影響を生じる可能性がある。この点に着目し、置換基を導入した1,3-および1,6-ジアザフェナレンを分子設計し、これに基づき、全て既知化合物であるが、母体および2種類の2位置換の1,3-ジアザフェナレン、母体および4種類の一置換、2種類の二置換1,6-ジアザフェナレンを合成した。また、水素結合を立体的に困難にした3種類の2,5,7,9-テトラ置換の1,6-ジアザフェナレンを初めて合成した。これらジアザフェナレンの分子間水素結合の強さを赤外吸収スペクトルより見積もった。その結果、置換基の導入位置および置換基の嵩高さ、すなわち置換基の有効ファンデルワールス半径の大きさに従い、分子間水素結合の強さが変わることが示された。一方、1,6-ジアザフェナレンの二つの誘導体、すなわち2位に2'-ピリジル基を有したテトラ置換体と7-ニトロ置換体のことだが、これらは分子内水素結合を形成したことが示唆された。

合成したジアザフェナレンの結晶化および結晶構造解析を検討したが、成功したのは2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレン1種類のみであった。この1,3-ジアザフェナレンのN-H \cdots Nにおける窒素原子間の距離が3.340(5) Åで、窒素原子のファンデルワールス半径の倍である3.10 Åよりも長くなっていた。このことから、立体的に嵩高い*tert*-ブチル基が2位

に置換したこの1,3-ジアザフェナレンの分子間水素結合はごく弱いものであることが示唆された。積層したジアザフェナレン分子の平均面間距離は最も短いものでも4.67(2) Åであり、またこの積層でのジアザフェナレン環の相互の重なりは無かった。

また、単結晶化が容易になると予想して点対称を導入した7,7'-ビ(1,6-ジアザフェナレン)を分子設計し、合成したが、結晶は得られなかった。

第3章 1,3-および1,6-ジアザフェナレニウム塩の合成と結晶構造

全部で28種類のジアザフェナレニウム塩を合成し、このうち3種類の1,3-ジアザフェナレニウム塩、1種類の1,6-ジアザフェナレニウム塩のX線結晶構造解析に成功した。この1,6-ジアザフェナレニウム塩は、1,6-ジアザフェナレン骨格を有する系において、初めて結晶構造解析に成功した例となった。

結晶構造解析を行った4種類のジアザフェナレニウム塩のジアザフェナレニウム環はいずれもほぼ平面であった。また、分子の結合長より、正電荷が一つの窒素原子上に局在化しておらず、もう一つの窒素原子へ分散していることが支持された。

結晶構造解析を行った4種類のジアザフェナレニウム塩は、N-H \cdots X型(X=Br, BF₄)の分子間水素結合をしていた。また分子間水素結合、置換基の嵩高さによる立体反発、積層した分子間の軌道相互作用などの様々な相互作用の影響を受けたことにより、それぞれのジアザフェナレニウム塩の結晶構造に相違が見られた。例えば、臭化2-フェニル-1,3-ジアザフェナレニウムでは、ジアザフェナレニウムイオンの一様なカラム構造が形成されていた。臭化2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムでは、積層して二量化したジアザフェナレニウムイオンと、積層していないイオンの両方が存在した。これら二つのジアザフェナレニウム塩は、相違はあったもののほぼ「テープ状」の一次元水素結合鎖を形成していた。一方、臭化2,5-ジクロロ-1,6-ジアザフェナレニウムでは、積層した二量体が小さな重なりでの積層をして形成した不均一なカラム様の構造と、一次元の「鎖状」分子間水素結合鎖を形成していることが明らかになった。また、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムテトラフルオロホウ酸塩の場合、ジアザフェナレニウムイオンは一様なカラム構造を形成し、そのカラムと対イオンの間に分子間水素結合をしていた。

単結晶が得られなかったジアザフェナレニウム塩については、固体状態で振動スペクトルの測定を行い、分子間水素結合距離を見積もった。ファンデルワールス半径との比較より、分子間に水素結合の存在している可能性が示された。置換基の嵩高さ和水素結合の強さとの間に単純な相関が成立しなかったが、これは結晶構造の相違に由来するものと推測した。

第4章 1,3-および1,6-ジアザフェナレンを構成分子として含む電荷移動錯体の合成と物性

中性のジアザフェナレンもしくはN-メチル化した誘導体と中性のTCNQを錯体構成分子として用いた電荷移動錯体の合成を検討し、11種類のジアザフェナレン-TCNQ錯体を合成した。また、N-メチル化した1,3-および1,6-ジアザフェナレンの酸化電位はそれぞれ+0.62および+0.60 Vであり、フェノチアジンと同程度の電子ドナー性を有することが分かった。錯体の単結晶が得られなかったため、物性の詳細な検討を行えなかったが、11種類中9

種類の錯体は、吸収スペクトル、室温の伝導度、活性化エネルギーより分離積層型の部分電荷移動錯体であることが示唆された。導入した置換基の相違による物性の明確な相違は見いだされなかった。また、分子間水素結合に関する知見を得る目的で、錯体の温度可変赤外吸収スペクトルの測定を行ったが、分子間水素結合を示す明確な結果は得られなかった。

一方、ジアザフェナレニウム塩とLiTCNQの複分解による錯体合成も行い、8種類の錯体を合成した。吸収スペクトルの結果より、これらはイオン性錯体であることが示唆された。このうちの1種類、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムイオンとTCNQラジカルアニオンよりなる電荷移動錯体の結晶構造解析を行った。この結果、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムイオンとTCNQラジカルアニオンがそれぞれ二量体を形成し、さらにこれらの二量体がそれぞれ交互積層して、カラム様の構造を形成していたことが分かった。また、ジアザフェナレニウムイオンのNHプロトンとTCNQラジカルアニオンのシアノ基は、3.012(4)および3.060(4) ÅのN···N間距離を有する分子間水素結合をしていたことを明らかにした。一方、錯体に温度可変赤外吸収スペクトルの測定をしたが、特異な変化を明確に見いだすことが出来なかった。

以上結果をまとめると、ジアザフェナレンおよびジアザフェナレニウムイオンを含む6種類の分子集合体の結晶構造解析を行った。このうち、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレンは、分子の積層様式及び分子間水素結合より、分子間相互作用が非常に弱いと類推された。また、臭化2-フェニル-1,3-ジアザフェナレニウム、臭化2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウム、臭化2,5-ジクロロ-1,6-ジアザフェナレニウム、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムテトラフルオロホウ酸塩、2-*tert*-ブチル-1,3-ジアザフェナレニウムイオンとTCNQラジカルアニオンよりなる電荷移動錯体、以上これらのジアザフェナレニウムイオンのNHプロトンが臭化物イオンやテトラフルオロホウ酸イオン、TCNQのシアノ基と水素結合したことを明らかにした。構造解析を行ったジアザフェナレニウム塩の全ての結晶で、ジアザフェナレニウムイオンの積層構造が見られた。以上の結果より、これらのジアザフェナレニウム塩で積層構造と分子間水素結合した構造が共に存在していたことを明らかにした。

以上、ジアザフェナレンを今後、固体物性の研究に展開するうえでの基礎になったと考えている。

論文の審査結果の要旨

玉木浩一君の論文は、キンヒドロンの高圧下の分光学的研究により推測されている「プロトン-電子連動」現象を低圧条件下で実現することを最終目標として、1,3-および1,6-ジアザフェナレンを構成分子として含む新規水素結合型分子集合体を開発し、新規の物性を示す分子性結晶の開拓を目指したものである。

本論文は4章よりなり、序章では上記キンヒドロンの高圧固体状態での振動スペクトルのこれまでの研究に基づき、高圧下で、プロトンと電子が連動的に相互作用した結果、実現すると予想される中性セミキノラジカル相を紹介した。また、より低圧でこのような状態を実現するために、その第一段階としてフェナレニル骨格を持ち、分子間水素結合を可能とするために、ジアザフェナレン置換体を合成し、分子間水素結合が結晶中に構成される様子を調べるという研究方針を述べた。第二章では、置換基を導入した6種の1,3-および1,6-ジアザフェナレン置換体の合成と結晶構造決定、赤外吸収スペクトルによる水素結合の形成の可能性の有無の吟味についての研究結果を述べている。合成したジアザフェナレンの結晶化を試みているが、結晶構造の決定ができたのは1例のみであり、またその系については水素結合は微弱であった。これまでもフェナレン分子とニトロベンゼン、DDQとの電荷移動錯体などが知られているが、第三章では、1,3-および1,6-ジアザフェナレンをドナーとする28種の塩の合成、4種の結晶の構造の決定、および水素結合の形成について議論を行っている。特に、1,6-ジアザフェナレンの塩としては初めての構造解析例である。構造が決まらなかった塩については、固体の振動スペクトルを調べ、水素結合の強さを推定した。第四章では、1,3-および1,6-ジアザフェナレンのTCNQとの電荷移動錯体の合成を行い、粉末結晶の伝導性や固体電子スペクトルを調べた。また、ジアザフェナレニウム塩とLi-TCNQとの複分解により得られた8種の錯体についても同様に物性を評価し、一つの塩の結晶構造を調べ、N-H-N水素結合の存在を明らかにした。

この様に、「プロトン-電子連動」現象を範として、今後、新規の物性を示す分子性結晶の開拓を目指し、固体物性研究を推進していく上で、玉木君のジアザフェナレン系の研究は、当初の目的の通り、幾つかの有用な知見を付け加えることに成功しており、本論文が学位論文に値するものと判断された。

口述試験については、約二時間、学位申請者が学位論文内容について説明し、同時に審査員との間に質疑応答がなされた。申請者による研究内容の説明は学位論文にほぼ従い、研究の背景となった、プロトン-電子連動現象の説明、研究対象となった、二種のジアザフェナレン分子の説明、水素結合と赤外吸収スペクトル、結晶構造、電荷移動錯体の作成と物性評価等が、審査員との質疑応答を挟みつつ述べられ、赤外吸収の帰属などについて議論された。これらを通し、申請者はフェナレン分子を用いた水素結合を持つ新規分子性固体の物性研究について、今後の発展の基礎となる幾つかの知見を得ていること、および研究分野についての基礎学力を備えていることが伺えた。また、公開発表会においても研究内容を充分整理して発表しており、合格と判定された。

学位論文は日本語で書かれているが、12頁の明解な英文要旨が添えられており、更に、学位論文の一部を既に英文論文として発表している。このことから、英語についての能力も十分であると認定された。

以上により、口述試験、公開発表会の最終試験を合格したものと判定した。