

氏名・(本籍)	つ ばた よし あき 津 幡 義 昭
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1313号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻
学位論文題目	含窒素複素環を用いた新規な酸化還元系の構築とその単一成分有機電導体への展開
論文審査委員	(主査) 教 授 宮 仕 勉 教 授 山 本 嘉 則 教 授 吉 藤 正 明

論 文 目 次

緒 論

第一章 Pyrazino - TCNQ を用いた中性ラジカルの合成及び物性とその単一成分有機電導体への展開

第二章 Imidazolo - TMPD とそのアニオンの酸化還元挙動；中性ラジカルへの誘導

第三章 5, 5' - Bis (*N* - methylquinoxaline) dication と 8, 8' - Bis (dimethylaminoquinolyl) の動的酸化還元挙動

論文内容要旨

緒論

ここ数十年の合成技術の発達により膨大な数の新規な有機化合物が合成され、それに伴い従来の有機化合物では考えられなかった様々な新しい物性が見い出されてきた。その代表的な例が有機固体中における電導性や磁性の発現である。従来、絶縁体と考えられていた有機化合物に電導性が見い出されたのは、1950年代のペリレン-臭素錯体が最初である。1973年になってテトラチアフルバレン (TTF) -テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 電荷移動錯体に最初の金属的な電導性が見い出されたことから、その電導性発現の機構が検討され、この分野の研究が急速に発展した。その結果、様々な観点から多様な有機化合物が分子設計及び合成され、1985年にはビスエチレンジチオテトラチアフルバレン (BEDT) やテトラメチルテトラセレナフルバレン (TMTSF) のカチオンラジカル塩に超伝導性が見い出された。現在では、超伝導性を示す有機化合物は数十種類にのぼり、その臨界温度も12Kに達している。一方、有機磁性体の歴史はかなり新しく、1978年にデカメチルフェロセン-TCNQ 錯体がメタ磁性を示したことに端を発する。その後、1987年に未だ唯一の例であるが、デカメチルフェロセン-テトラシアノエチレン (TCNE) 錯体が臨界温度4.2K以下で自発磁場を有する強磁性体であることが見い出された。また、ごく最近ではガルピノキシルやニトロニルニトロキシドのような単一成分から構成された有機固体中で強磁性的な分子間相互作用が見い出されている。有機固体中での電導性や強磁性発現のために、これまでの研究から様々な分子や結晶構造上の要請が検討されて来ているが、これらの研究は、いずれも安定なイオンラジカル或いは中性ラジカルといった開殻構造を有する有機化合物の合成がなされることによって初めて可能となった。これは有機電導体では伝導電子の存在が、また、有機磁性体では構成分子がスピンを有することが必要とされるためである。この開殻構造を有する有機化合物の合成には、イオンラジカル種においては、複数の電子の授受が安定に行える電子供与体や電子受容体によって構成される多段階酸化還元系の骨格が、また、中性ラジカル種においては安定ラジカルを与える骨格が必要である。今後、有機電導体や有機磁性体のような機能性有機化合物の分野がさらなる発展を遂げるためには、新たな多段階酸化還元系や安定ラジカルを与える骨格の構築が不可欠である。そこで本研究では、新たな物性を見い出すために多段階酸化還元系や安定ラジカルを与える新規な化合物の合成を行い、その物性を検討することを目的とした。多段階酸化還元系には上述した TTF に代表される電子供与体や TCNQ に代表される電子受容体、また、テトラメチルフェニレンジアミン (TMPD) のようなアミン類等が含まれ、多岐にわたる研究がなされているが、本研究ではそれらと並ぶ重要な構成単位である含窒素複素環化合物に注目した。第一章では、キノキサリンを母骨格とする電子受容体 Pyrazino-TCNQ 1 を用いた donor- π -acceptor 型の中性ラジカル 2 の合成及びその物性を詳細に調べ、それが単一成分有機電導体となる可能性について検討した。その結果、この中性ラジカル 2 が従来の単一成分有機電導体と匹敵する良好な電導性を有することが明らかとなり、donor- π -acceptor 型の中性ラ

ジカルを用いるという新しい概念に基づいた分子設計の妥当性が示された。このことから、第二章では、ベンズイミダゾールを母骨格とする電子供与体、Imidazolo - TMPD 3 とその共役アニオン 4 の酸化還元挙動について調べ、それらを用いた新たな donor - π - acceptor 型の中性ラジカル骨格の探究について検討した。また、第三章では以上の観点とは別に、動的な酸化還元挙動を示す新たな酸化還元系の分子骨格の探究を目的として、5, 5' - Bis (N - methylquinoxaline) dication 6 と 8, 8' - Bis (dimethylaminoquinolyl) 7 の合成を行ない、それらの動的酸化還元挙動について検討した。

第一章 Pyrazino - TCNQ を用いた中性ラジカルの合成及び物性とその単一成分有機電導体への展開

有機化合物に電導性を発現させるためには、以下の条件を満たす必要がある。第一に、有機化合物が通常伝導電子を持たないため、伝導電子を発生させる必要がある。これには、電子供与体と電子受容体を組み合わせ、両者の間に電荷移動を起こさせるという手法がとられ、このためには、緒論でも述べたように電子供与体と電子受容体のイオンラジカル状態が安定に存在しなければならない。さらには、その電荷移動の程度が不完全である必要がある。以上の二つの要請は、適当な強さの電子供与体と電子受容体を選択することで実現が可能である。第二に、伝導電子の通り道を作り出さなければならない。これを実現するためには結晶構造を制御する必要があるが、この条件を満たすことは非常に困難である。有機電導体を多成分から構成することは、第一の条件を満たすためには有利であるが、第二の条件を満たすためには結晶構造の多様性につながり不利になってしまう。そこで本章では第二の条件を少しでも満足させるために単一成分有機電導体の合成を目的とした。この場合問題となるのは、多成分系とは逆に伝導電子を如何に作り出すかである。従来の単一成分有機電導体の数少ない研究例に用いられた分子は、閉殻構造を有し微量な不純物の影響で電導性を発現してしまうため、電導性が単一成分で発現しているという評価を行うことが困難であった。そこで本章では、伝導電子の発生が保証されている donor - π - acceptor 型の開殻分子 2 を設計した。このとき電子供与性骨格 (donor) として *N*-メチルピリジニウムを、電子受容性骨格 (acceptor) として Pyrazino - TCNQ 1 を用いた。Pyrazino - TCNQ 1 は以下に示す特徴を有する化合物である。まず、TCNQ に匹敵する強力な電子受容体であり、2, 3 の電子供与体と高電導性電荷移動錯体を与える。また、合成上系統的な化学修飾を行うことが容易であり、平面骨格を有している。さらに、置換基の導入に対しその骨格や酸化還元挙動が保持されるというものである。また、通常分子内に正反対の性質を示す donor 部及び acceptor 部を有する化合物の合成は非常に困難であるが、本章の中性ラジカル 2 の合成経路上特筆すべき点は、この難点を Pyrazino - TCNQ 骨格に共役カチオンとして *N*-メチルピリジニウムを導入し、これを一電子還元することで acceptor 部を donor 部に最終段階で変換することによって克服していることである。さらに、中性ラジカル 2 は共鳴構造及び配置間相互作用によって電導性に与る Pyrazino - TCNQ 骨格に電導性に有利な不完全電荷移動状態が実現できるとい

う概念に基づいて設計されたものである。中性ラジカル 2 は、従来の単一成分有機電導体に匹敵する高い電導性を有していたことから、donor - π - acceptor 系を用いるという概念に基づいた分子設計の妥当性が示された。また、中性ラジカル 2 自身が伝導電子を有していることから、2 は“本質的な”単一成分有機電導体であるということが出来る。さらに、中性ラジカル 2 の物性を詳細に検討した結果、高電導性の単一成分有機電導体を実現するために、この概念を用いた新たな分子設計の指針を提示することができた。即ち、中性ラジカルの SOMO - LUMO のエネルギー差を減少させ、理想的には 0 にすれば単一成分でも金属的な電導性が実現する可能性がある。このためには、より電子受容性の弱い骨格、もしくはより電子受容性の強い共役カチオンを組み込んだ前駆体から中性ラジカルを合成すれば良いと考えられる。また、縮環型の共役カチオンを導入することも有効であると考察した。

第二章 Imidazolo - TMPD とそのアニオンの酸化還元挙動；中性ラジカルへの誘導

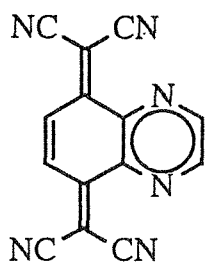
本章では、単一成分有機電導体を与える donor - π - acceptor 型中性ラジカルの新しい骨格の探究を目的として、ベンズイミダゾールを母骨格とした電子供与体 Imidazolo - TMPD 3 とこれを脱プロトンすることによって生成する共役アニオン 4 を分子設計し合成を行った。これらの酸化還元挙動を検討した結果、Imidazolo - TMPD 3 とその共役アニオン 4 は二つの酸化還元系を形成し、これら二つの系はプロトンの介在によって結び付けられていることが明らかとなった。また、共役アニオン 4 の酸化還元挙動においては、18 - crown - 6 の添加効果という非常に興味深い現象も見い出された。さらに、Imidazolo - TMPD 3 と共役アニオン 4 の酸化還元系のそれぞれのラジカル種の単離には至らなかったが、これらは ESR 及び UV スペクトルによって観測することができた。注目すべき点は、共役アニオンの酸化還元系のラジカル種である中性ラジカル 5 が安定に観測できたことである。また、中性ラジカル 5 はその ESR スペクトルの解析からイミダゾール骨格にある程度のスピンの非局在化があるものの TMPD 骨格により多くのスピンの密度が存在することが見い出された。中性ラジカル 5 は donor - π - acceptor 系の構築という概念を基本とし、かつ電気化学的に両性であることから、単離することができれば単一成分有機電導体となる可能性がある。また、安定ラジカルを与える新規な骨格としても興味深い化合物である。第一章で検討した中性ラジカル 2 が、電子受容性の骨格に共役カチオンを導入し、これを一電子還元することによって誘導されたのに対し、本章で観測された中性ラジカル 5 は、電子供与性骨格に共役アニオンを導入し、これを一電子酸化することによって得られることから、第一章の中性ラジカル 2 とは逆の極性を有する開殻種と見なすことができる。

第三章 5, 5' - Bis (*N* - methylquinoxaline) dication と 8, 8' - Bis (dimethyl - aminoquinolyl) の動的酸化還元挙動

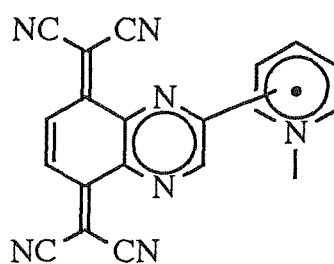
本章では、動的な酸化還元挙動を示す骨格の探求を目的として、5, 5' - Bis (*N* - methyl - quinoxaline) dication 6 と 8, 8' - Bis (dimethylaminoquinolyl) 7 を分子設計し合成した。こ

ここでは、これらが酸化或いは還元されることによって生成する化学種が、ラジカル中心である窒素原子間に結合が生成することによって安定化される効果があるのかどうかについて検討した。それらのサイクリックボルタンメトリー法を用いた酸化還元挙動の検討の結果、窒素原子間に結合が生成したと考えれば、合理的に説明できる現象を観測することができたが、この解釈は推定の段階に留まっている。本章の目的である動的な酸化還元挙動を行う骨格を構築するためには、新たな分子設計を行いその動的な酸化還元挙動における中間体を単離あるいは観測することができれば達成できるであろう。

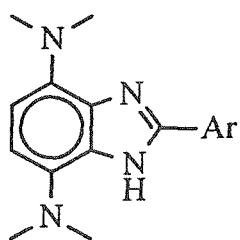
以上、本研究においては、新たな物性を見出すために含窒素複素環化合物を基本とした多段階酸化還元系や安定ラジカルを与える新規な化合物の合成を行い、その物性を検討した結果、単一成分有機電導体として今までにない全く新しい概念に基づく分子設計の指針を提示することができた。



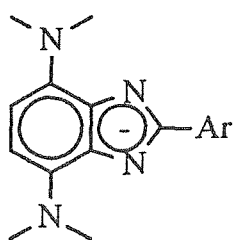
Pyrazino-TCNQ 1



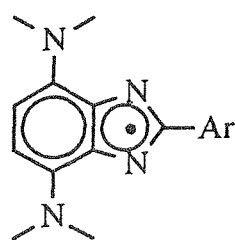
中性ラジカル 2



Imidazolo-TMPD 3

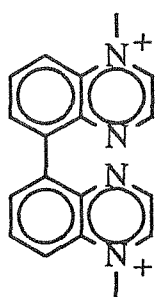


共役アニオン 4

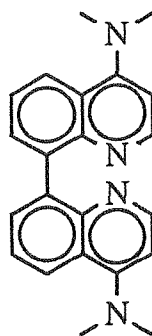


中性ラジカル 5

Ar = Ph, *p*-NO₂C₆H₄, 9-Anthryl, Mesityl



6



7

論文審査の結果の要旨

津幡義昭の論文は3章から成り、含窒素複素環を用いた新規な多段階酸化還元系の構築とそれを利用した単一成分有機電導体の合成を目的としたものである。従来の多成分有機電導体とは異なり単一成分有機電導体では伝導電子の通り道を作り出す事が最大の問題となるが、この問題解決と donor - π - acceptor 型の分子設計に着目した。第一章では電子供与性骨格としてメチルピリジニウムを、電子受容性骨格としてピラジン環縮環テトラシアノキノジメタン骨格を有する化合物の合成を行なった。この化合物は TCNQ に匹敵する強力な電子受容体であり高電導性電荷移動錯体を与えるが、メチルピリジニウム骨格を化学還元する事により安定な中性ラジカル塩を得た。この中性ラジカル塩は高い電導性を有し、単一成分有機電導体の分子設計に donor - π - acceptor 系が極めて有用な概念である事が実証された。さらに詳細な物性研究から高電導性単一成分有機電導体に対する新たな設計指針を得た。第二章では新たな donor - π - acceptor 型中性ラジカル骨格の探究を目的としてベンズイミダゾールを母骨格とするテトラフェニレンジアミン誘導体を合成し、酸化還元挙動を詳細に研究した。中性ラジカルの単離には成功しなかったが、イミダゾールからの脱プロトンで生ずるアニオンの酸化により比較的安定な中性ラジカルをスペクトル的に観測する事に成功し、donor - π - acceptor 型単一成分有機電導体の基本骨格になりうる事を明らかにした。第三章ではさらにキノリン及びキノキサリンを基本骨格とする新規な酸化還元系の合成と酸化還元挙動についてのべている。

津幡義昭の周到かつ詳細な分子設計と実験は新規な単一成分有機電導体の合成を可能にすると共に得られた結果は高電導性単一成分有機電導体の設計に重要な指針を与え、この分野の有機化学に大きく貢献した。

従って津幡義昭提出の論文は博士論文として適当であり本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の能力と学識を有する事を示している。よって津幡義昭提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。