

学位論文題名

Study on Crystal Design Utilizing the Self-Organizing Properties of the Mellitate Anion

(メリト酸アニオンの自己集合能を利用した結晶設計に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、結晶中で分子間に働く特定の相互作用を積極的に利用することで分子を目的に合わせて配列させ、新規構造や性質を持つ分子集合体(機能性物質)を導き出す試みである「crystal engineering」に関する研究が盛んに行われている。その中には、特定の分子内構造、置換基間に働く分子間水素結合、配位結合など(building block、supramolecular synthon)を利用して結晶全体に広がる多次元ネットワークを創出する方法がある。これまで金属錯体や、有機分子の単一組成結晶に関する研究が中心に行われており、複数種の有機分子を構成成分とする結晶の研究は、着手され始めたばかりである。

本研究では、ベンゼンヘキサカルボン酸(メリト酸)に注目した。この分子は、中性状態で一つの分子から六方向に広がる密な分子間水素結合を形成することにより、シート状ネットワークを形成することが知られていた。メリト酸が脱プロトン化により n 価のアニオン $[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_{6-n}]^{n-}$ となる点に着目し、そのネットワーク形成能に関する知見を得、そのアニオン配列を利用した対カチオン分子(TTF 誘導体)の配列制御を目指した。

本論文は5章から構成されており、第一章では上述の研究の背景、目的を述べた。

これまでメリト酸アニオンは n が4以上の金属錯体としてしか知られていなかったため、第二章ではまず、ピリジン誘導体を対カチオン成分に用いることにより、 n が小さな時のメリト酸アニオンの水素結合による自己集合能の理解を試みた。その際、プロトン位置の決定が重要であるが、本研究ではX線回折から求められる電子密度の情報に加え、これまでに報告されている中性子回折から決定された構造データを利用し、カルボキシル基(カルボキシレート)や、ピリジン(ピリジニウム)環の幾何構造とプロトン位置との関係を導き出し、プロトンが付加した原子の特定方法を考案した。

種々のピリジン誘導体塩の構造解析の結果、メリト酸アニオン配列は、脱プロトン数 n に依存していることがわかった。 n が3の時は、メリト酸単一組成結晶と同様の分子配列により、二次元シートが形成されていたが、単一組成結晶での一組のカルボキシル基間に二つの水素結合を形成する「paired hydrogen-bond」とは異なり、一組のカルボキシル基とカルボキシレートの対で一つの水素結合が形成される「single hydrogen-bond」によってネットワークが形成されていた。脱プロトン位置が、1,2,3-、1,2,4-、1,3,5-のいずれの場合にも同様のシート形成が可能なため、 n が3の場合は、

「triangular hydrogen-bond」を基本とした二次元ネットワークが安定であると考えられる。

n が 2 の場合には、二組のカルボキシルとカルボキシレート対の間に、それぞれ一つの「single hydrogen-bond」が形成される「dual hydrogen-bond」が基本の水素結合ユニットになっていた。この「dual hydrogen-bond」には二つのパターンがあり、分子面方向に形成されるタイプ(a)と、分子面を立てた方向に形成されるタイプ(b)の二種類が存在する。タイプ(a)のみを用いると、直線的または、ジグザグな一次元鎖様のネットワークが形成される。タイプ(a)と、タイプ(b)を組み合わせることでチャンネル構造の構築も可能となる。対分子であるピリジン誘導体は、これらのアニオン鎖の周囲、チャンネル中にアニオンとの水素結合によって配列されており、アニオンネットワークを分断するような水素結合は形成されない。これらより、ピリジン誘導体を対分子とした結晶中でメリト酸アニオンは非常に強い自己集合能を持っており、そのネットワークは、 n に依存した特定の水素結合ユニットが基本となっていることがわかった。

第三章ではピリジン誘導体をメリト酸から脱プロトン化を促す試薬として用い、アニオンネットワークによって規定された空間に、開殻構造の TTF 誘導体を強制的に配列させる試みを行った。電解結晶成長から、四種の黒色結晶 ($[\text{TTF}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_4^{2-}]$ (3-1)、 $[\text{EDT-TTF}^{x+}]_3[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_4^{2-}]$ (3-2)、 $[\text{TMTTF}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_5]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3-3)、 $[\text{TMTTF}^+]_5[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_{6-x}]_4 \cdot y(\text{Solv.})$ (3-4)) を得た。3-1、3-4 中でカチオンは、メリト酸アニオンが作るチャンネル内に配列されていた。特に 3-1 では、TTF ラジカルは六角形のチャンネル内で螺旋状にスタックしていた。磁気物性測定 (SQUID、ESR) からこの塩は、等間隔にスタックしているにもかかわらず、一重項基底状態をとっていることがわかった。電気伝導度測定よりこの塩は絶縁体であることが解っているため、結晶学的に独立で交互にスタックしている TTF ラジカル二分子 (I、II) のうち、TTF II の配向ディスオーダーに起因する二量化が起こっていることがわかった。また、TTF II は上下いずれかの TTF I と等しい確率で二量化できるため、同一カラム内で上の分子と二量化する領域と、下の分子と二量化する領域が混在することが可能である。その二つの領域の境界には、上下どちらとも二量化しないラジカルが存在できる。この欠陥は ESR 線幅の温度依存性より、soliton 様の動きをする可能性が示唆された。3-2、3-3 では、アニオンシートに挟まれた空間にドナーカチオンは配列されていた。一般的に TTF カチオンや TMTTF カチオンは、分子長軸方向にずれたスタック構造を形成するが、3-3 において TMTTF⁺ は、アニオンと分子面を平行にし、side-by-side に配列されていた。この塩は TMTTF カチオンがカラム構造を形成しない初めての例である。このように、メリト酸アニオンは強い自己集合能により十分な強度を有するネットワークを形成するため、開殻ドナー分子をその規定した空間に強制的にパッキングさせることができ、新規なドナー配列を実現することができた。

第四章ではピリジン誘導体塩以外の塩基を用いたアニオンネットワーク形成について調べるために、ピペリジン誘導体、*o*-フェニレンジアミンを用いて結晶作成を行った。 n が 3 の時は、ピリジン誘導体の場合と同様の「triangular hydrogen-bond」を基本ユニットとし、二次元シートを形成していた。 n が 2 の時には、水分子を含んだ「lozenge hydrogen-bond」を基本ユニットとした二次元ネットワークが共通して形成されていた。同様の水素結合ユニットは、*o*-フェニレンジアンモニウム塩においても見られた。これらより、メリト酸を脱プロトン化させる塩基分子を適切に選択することにより、アニオン間に形成される水素結合ネットワーク様式を変化させうる可能性が示唆された。

第五章では、本論文を総括し、メリト酸アニオンを用いた Crystal Engineering に関する知見を述べ、その自己集合能が、対分子配列制御に非常に有効であることを述べた。

学位論文審査の要旨

| | | | |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授 | 稲辺 | 保 |
| 副査 | 教授 | 鈴木 | 孝紀 |
| 副査 | 教授 | 武田 | 定 |
| 副査 | 助教授 | 内藤 | 俊雄 |

学位論文題名

Study on Crystal Design Utilizing the Self-Organizing Properties of the Mellitate Anion

(メリト酸アニオンの自己集合能を利用した結晶設計に関する研究)

分子結晶の物性は分子間相互作用と分子配列に依存しており、機能や物性の制御のために結晶構造の設計が不可欠であることから、近年、「crystal engineering」の研究が活発に行われるようになってきた。しかし、現段階では結晶構造を自由自在に設計するという状況にはほど遠く、分子の形状、置換基によってどのような配列パターンが生じるかを調査する研究が主体となっている。申請者は、結晶設計という研究課題に対して、電荷を持ったイオン成分に超分子ネットワークを形成させ、対イオンの配列をこのネットワークに規定させるという独自の手法を考案した。そして、超分子形成の相互作用として水素結合を用いることを念頭に、メリト酸 (benzenehexacarboxylic acid) という分子に注目した。母体の酸は六方向に広がる carboxy 基同士の水素結合によって二次元ネットワーク構造を形成することが知られており、部分的な脱プロトン化を受けたアニオンでも、このネットワーク形成能が保持されると予想し、このアニオンネットワークを利用したカチオン成分の配列制御を目指し研究を開始した。

これまでメリト酸アニオンは、金属錯体の配位子としてしか研究されていなかったため、申請者はまず、比較的単純な有機塩基であるピリジン誘導体をメリト酸と反応させて得られる塩について調べた。5種のピリジン誘導体を用い、合計9種の結晶を得、そのX線構造解析を行ったが、脱プロトン数に関わる水素の位置をX線回折の電子密度のみから決定することは困難である。そこで、申請者は carboxylate 基やピリジン環のプロトン付加に伴う幾何構造変化につい

て中性子線回折データを丹念に調べ、骨格構造との相関を見出し、骨格の幾何構造からプロトン付加の有無を決定する方法を提案している。この方法によりメリト酸の脱プロトン数を明確に決定することが可能となり、これらの塩の構造データから以下のような結論を導いている。まず、メリト酸アニオンのネットワーク形成能であるが、carboxylate 基との強い水素結合が予想されるピリジニウムピリジニウムの存在はネットワーク形成を妨げず、どの結晶でも無限に繋がったアニオンネットワークが形成されていることを明らかにした。次に、アニオン間の水素結合は主に carboxy 基と carboxylate 基の間で形成され、脱プロトン数に依存する連結形態があり、脱プロトン数が3の場合二次元シートができ、脱プロトン数が2の場合、鎖や grid、channel というネットワーク構造を作ることを見出している。

上記の知見をもとに、申請者は次にπラジカルカチオンとの組合せへと研究を展開した。ここで用いられたカチオンは導電性・磁性といった物性の起源となるもので、申請者はメリト酸アニオンのネットワークがカチオン分子配列を規定した新規構造の実現を目指した。3種類の電子供与性の分子をメリト酸アニオンの存在化で電解酸化した結果、4種のラジカルカチオン塩を得ている。どの結晶中でも目的通り、アニオンは無限に繋がったシート状、または channel 状のネットワークを形成しており、ラジカルカチオンはこのネットワークに規定された空間に配列されることを明らかにした。特に TTF (tetrathiafulvalene)塩が対称性の高い六方晶系で結晶化し、アニオン鎖は二重螺旋構造で channel を形成し、TTF ラジカルカチオンもこの channel 内に螺旋状の一次元カラムを形成するという特異な構造を見出した。この塩の磁化率の測定から基底状態が singlet であり、分子面を重ねた二量体化が起こっていることが示唆された。螺旋構造のカラムが二量体化を起こすためには分子の配向が重要となるが、配向によって位相が異なる二種類のドメインが同じ確率で生じ、これが一つおきの TTF 分子に配向の disorder を生じさせているという新規な現象を見出している。

以上申請者は、結晶設計という新しい分野に、独自の視点と手法を持って取り組み、物性も視野に入れた研究を行い注目される成果を得ている。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。