

学位論文題名

Development of Novel Functional Materials Based on Nitrogen-Containing Heteroaromatic Compounds

(含窒素複素芳香環化合物を用いた新規機能性物質の創製)

学位論文内容の要旨

含窒素ヘテロ芳香環は、炭素のみで環が形成された芳香族炭化水素とは大きく異なった性質や特性を持つ。たとえばピリジンやピラジンに代表される電子不足型ヘテロ芳香環は、窒素のローンペアの関与する配位結合により、超分子構造構築における基本単位として利用されている。また、窒素の高い電気陰性度に基づく電子受容性により、還元体も安定化されるという特徴もある。ここで、非芳香族／反芳香族の水素付加体と芳香族ヘテロ環との間には、電子移動とプロトン移動の関与により相互変換可能な、さまざまな化学種が中間体として生じ、それらは生体内での電子移動反応を司る生理活性物質のコア骨格となる。これらの興味深い特性を緒論として、本論文の第一章で述べた。

第二章では *trans*-5,6-ジヒドロフェナントロリンジオール骨格を用いた機能性化合物の創製について述べた。右図に示す 5,6-ジアリール置換体は、分子内に複数の不斉要素と水素結合ドナー及びアクセプターを持つ。これらの要素が組み合わせられ、結晶中では特異な超分子構造が形成されると共に、溶液中では、溶媒極性に依存して変化する、特徴的なスペクトルのスイッチング特性を有していることを見出した。

その詳細として、初めにジヒドロフェナントロリンジオールの結晶構造について記す。このものが結晶中で水素結合により規則正しく並んだ一次元のロッド状構造を形成すれば、分子ワイヤーの基本ユニットとしての利用が期待できると考えた。実際、新規に合成したいくつかの誘導体の単結晶 X 線結晶構造解析を行うと、アリール基の種類によらず、一次元のロッド状構造が存在することを確認した(図 1)。特徴的な点は、光学分割したサンプルの結晶化で得られたキラル結晶ばかりでなく、ラセミ結晶においてさえ、一本のロッド構造中には、立体配置とヘリシティが同じ分子のみが存在する

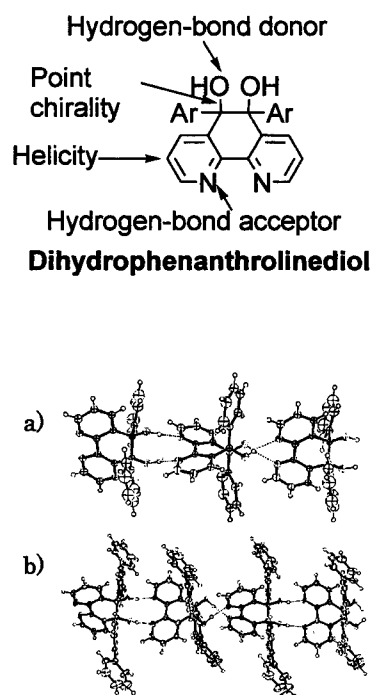


Figure 1 X-ray crystal structure of dihydrophenanthrolinediols with a) phenyl groups and b) biphenyl groups

ことである。これはロッド内で分子が約 90° ずつ回転し、規則的に連なった構造をとっている為である。またアリール基上にアルコキシ基などの置換基を持つ誘導体でも、同様のロッド状構造をとっていることが確認され、水素結合により連なった構造を保持したまま、アリール基上に様々な官能基を導入できる可能性が示唆された。これは、ジヒドロフェナントロリンジオール骨格が機能性部位を規則的に配列するためのテンプレート構造になり得ることを示している。

次いで、ジヒドロフェナントロリンジオールの溶液中でのキロオプティカル応答について、その詳細を記す。低極性溶液中のジヒドロフェナントロリンジオールは、分子内水素結合の形成により二つの水酸基が偽エカトリアル位を占める。これにより、C⁵,C⁶位の立体配置が *R,R* の場合、骨格のヘリシティは *P* に制御されることになる。一方で、高極性性溶媒中では、溶媒との分子間水素結合の形成によりヘリシティが反転し、水酸基が偽アキシャル位を占めるコンフォーマーの割合が増加する。このように、水素結合様式の変化がコンフォメーションの大きな変化

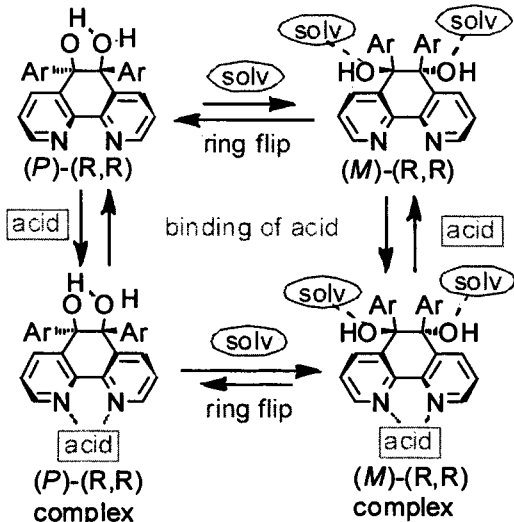
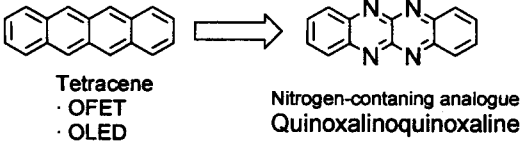


Figure 2 Conformational changes in dihydrophenanthroline diol.

に連動するため、ヘリシティ優先性に基づくキロオプティカル特性には、溶媒極性に依存した大きな変化が現れる(Figure 2)。加えて、Brønsted 酸もしくは Lewis 酸の添加により生じた、ジヒドロフェナントロリン部位のプロトン化や金属イオンの配位によっても、コンフォメーション優先性が変化する。その為、溶媒極性ばかりでなく、酸の添加を入力とするキロオプティカル型応答系になることが明らかとなった。

第三章ではキノキサリノ[2,3-*b*]キノキサリン骨格に基づく機能性化合物の創製について述べた。キノキサリノキノキサリンはテトラセン骨格の中央部に 4 つの窒素を有する周辺 18π 電子系のアザセンであり、多くのアセン類と同様に電子材料への応用が期待される分子である。本研究では、溶液中での酸化還元でスペクトル応答を示す系の構築、ならびに、キノキサリノキノキサリンの 4 級化カチオンを前駆体とする、新規な有機安定ラジカル設計、合成、単離に成功した。



その詳細として、初めに水素付加体である周辺 20π 型ジヒドロキノキサリノキノキサリンとキノキサリノキノキサリンとの相互変換と、それに伴うスペクトル特性変化について記す。ジヒドロ体はジハロキノキサリンと α -フェニレンジアミンとの縮合反応によって安定な物質として合成された。加えて、骨格上のペリ位にヨード基を持つ誘導体に対し鈴木-

宮浦カップリング反応を行うことで、さまざまなアリール基が置換した誘導体を容易に合成することができた(Figure 3)。ジヒドロ体はいずれも量子収率 0.3~0.5 で強い緑色蛍光を示す化合物である。これらの DDQ による酸化で導いたキノキサリノキノキサリンには、ペリ位の電子供与

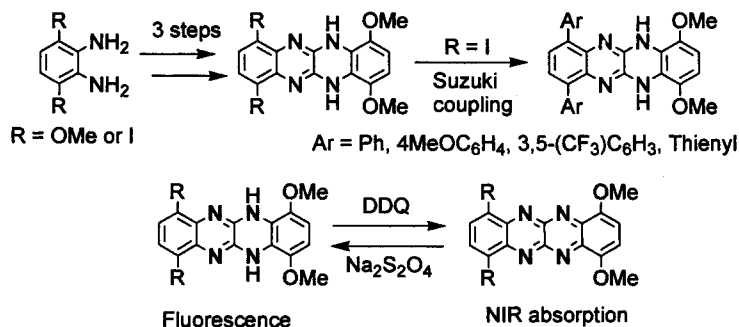
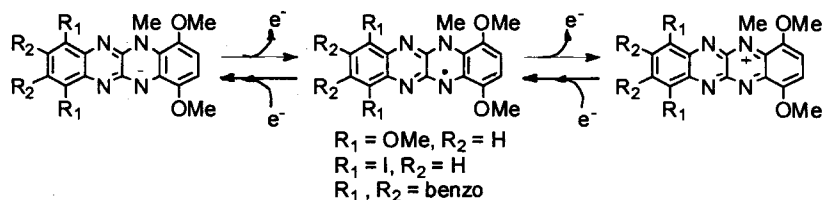


Figure 3 Synthetic procedure and redox system between QQ and H₂QQ.

性置換基により分子内電荷移動相互作用が存在し、700nm にも及ぶブロードな NIR 吸収を持つ無蛍光性化合物である。そのスペクトル特性は置換したアリール基によってチューニングすることが可能であった。キノキサリノキノキサリンは亜ジチオン酸ナトリウムによってジヒドロ体に再還元することが可能であり、酸化還元前後で大きくスペクトル特性の異なるレドックス対になることが明らかとなった。

次いで、キノキサリノキノキサリン骨格に基づく有機安定ラジカルの合成、単離についてその詳細を記す。有機ラジカルは一般に高い反応性を持つ不安定化学種であるが、嵩高い置換基による立体保護などによって安定化することが可能である。安定に単離された有機ラジカルは、二次電池の成分など、さまざまな電子材料への応用が期待されている。キノキサリノキノキサリン骨格は広い π 共役系と複数の窒素を持ち、不対電子が非局在化されることで、嵩高い置換基による立体保護を用いなくても、安定に単離可能な中性ラジカル種が発生できると考えた。また電子供与性置換基を導入することで、Capto-dative 型の安定化も期待できると予想した。実際、キノキサリノキノキサリン誘導体とメチルトリフレートから調製した 4 級化カチオンの一電子還元で発生させたラジカル種は、空气中で単離できるほど十分に安定な固体として得られた。ESR スペクトルの解析からは、予想通り、不対電子が複数の窒素と広い π 共役系に非局在化されていることが明らかとなった。このようにして本研究では、熱力学的に安定化された数少ない有機ラジカルの合成、単離に成功した。更に興味深いことに、得られたラジカルは容易に酸化も還元も受ける電気化学的両性の非常に高い化合物であり、その為、単一成分有機分子ながら半導体的電気伝導度を示すことを見出した。有機固体での電気伝導には、分子間での電子移動を容易にする π 面の重なりが必要であることを考慮すると、嵩高い置換基を持たないことで、電導性に有利なパッキング構造が達成されていることが示唆される。



学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	澤村正也
副査	教授	谷野圭持
副査	教授	稲辺保
副査	准教授	藤原憲秀

学位論文題名

Development of Novel Functional Materials Based on Nitrogen-Containing Heteroaromatic Compounds

(含窒素複素芳香環化合物を用いた新規機能性物質の創製)

含窒素ヘテロ芳香環は、炭素のみで環が形成された芳香族炭化水素とは大きく異なった性質や特性を持つ。たとえばピリジンやピラジンに代表される電子不足型ヘテロ芳香環は、窒素ローンペアの関与する配位結合により、超分子構造構築における基本単位として利用されている。また、窒素の高い電気陰性度に基づく電子受容性により、還元体も安定化されるという特徴もある。学位申請者は学位論文（Development of Novel Functional Materials Based on Nitrogen-Containing Heteroaromatic Compounds）の中で、ジヒドロフェナントロリンジオール、及びキノキサリノキノキサリンという二種類の縮環型含窒素ヘテロ芳香環の特徴を利用した研究を展開している。

ジヒドロフェナントロリンジオールについては、結晶中でキラルなロッド型の超分子構造を構築することを実証し、また溶液中では、溶媒極性によってヘリシティの立体配置が変化することで、クロオプティカル特性のスイッチング機能が発現することを見出した。また、テトラセンのテトラアザ誘導体であるキノキサリノキノキサリンについては、ジヒドロ体との相互変換に際して、UV-Vis/NIR 吸収や蛍光特性のスイッチングが起こることを示した。更に後者の骨格を元に、ヘテロ環窒素の4級化と続く1電子還元によって中性ラジカルを発生させ、立体保護のない開殻種であるにも関わらず、 π 系の拡張により安定に単離できることを示した。特にこれらのラジカルが高い電気化学的両性を有することで、例の少ない単一成分有機半導体となることを明らかにした。本論文の一部は既に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員は著者が博士（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。