

Title	ヨウ素原子または核酸塩基を有するDTPY誘導体および水素結合部位を有するTTF誘導体の合成とその電荷移動錯体の構造と物性
Author(s)	宮崎, 栄吾
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46464
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 宮 崎 栄 吾

博士の専攻分野の名称 博士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 19857 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 17 年 12 月 26 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

理学研究科化学専攻

学 位 論 文 名 ヨウ素原子または核酸塩基を有する DTPY 誘導体および水素結合部位を有する TTF 誘導体の合成とその電荷移動錯体の構造と物性

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 村 田 道 雄

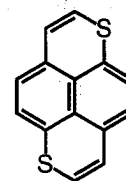
(副査)

教 授 深 瀬 浩 一 教 授 安 蘇 芳 雄 京 都 大 学 教 授 矢 持 秀 起
助 教 授 森 田 靖

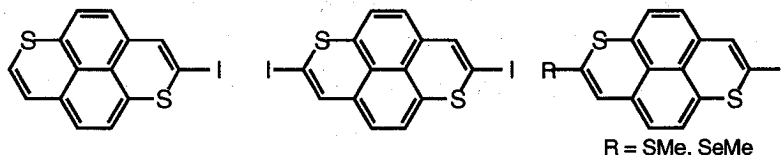
論 文 内 容 の 要 旨

For the purpose of elucidation of electronic effects on the hydrogen- and halogen- bonding interactions in the organic conductors, I have studied the crystal structures and physical properties of the charge-transfer (CT) complexes and salts with the electron-donor capable of hydrogen- and halogen-bonding functionalities.

I have newly designed and synthesized four 1,6-dithiapyrene (DTPY) derivatives containing iodine atoms, and their CT complexes and salts. DTPY was originally designed and synthesized for the new electron-donor in our laboratory. In the PF_6^- and I_3^- , FeBr_4^- salts of the mono-iodinated DTPY, CT bands due to segregated stacking structure and partial CT state were exhibited around $3000-4500\text{ cm}^{-1}$ in their electronic spectra in KBr pellets. They showed high electric conductivities of $1.2-0.053\text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. In the PF_6^- salt, the formal charge of the donor is $+0.5$. One-dimensional

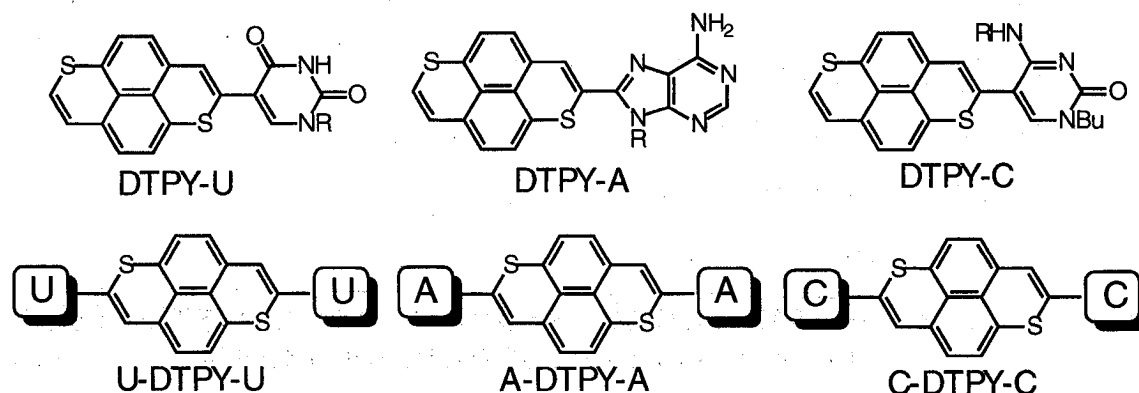
1,6-dithiapyrene
DTPY

donor column was formed in the head-to-tail fashion. Furthermore, there is a weak $\text{S}\cdots\text{S}$ interaction between the columns, which may contribute to the high electric conductivity.

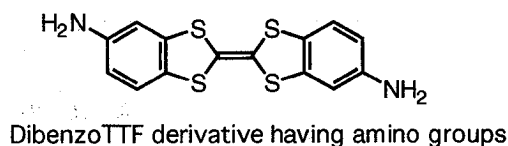
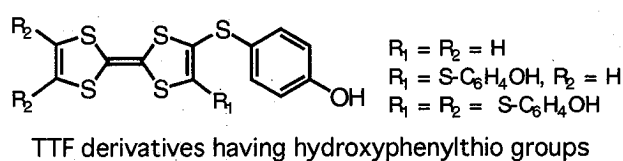


In order to search the electronic effect on the hydrogen-bonding interaction in organic conductors, I have studied the CT complexes and salts of three kinds of donors. Focusing on the nucleobases capable of complementary multiple hydrogen-bondings, I have designed the DTPY derivatives with nucleobases, and synthesized the DTPYs with one or two uracil, cytosine, and adenine moiety. Electron-donating ability of the uracil derivatives is higher than that of DTPY, otherwise, that of adenine and cytosine derivatives is lower than that of DTPY. To elucidate the hydrogen-bonding motifs of the DTPY derivatives in the solid, I have carried out

the X-ray crystal structure analyses of the uracil-, cytosine-substituted DTPY derivatives. In the crystals of both DTPY derivatives, complementary double hydrogen-bondings were formed. I have prepared the TCNQ complexes of these uracil and cytosine derivatives with low electric conductivities.



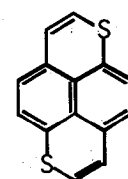
I have also designed and synthesized new donors with the H-bonding functionality, TTF derivatives having hydroxyphenylthio groups, and dibenzo TTF derivative having amino groups. The TCNQ complex of the TTF derivative with two hydroxyphenylthio groups forms alternated columnar structure with the OH...N hydrogen-bonding between donor and acceptor, and exhibited semiconductive behavior with 10^{-4} S cm $^{-1}$ of room temperature electric conductivity.



While, the TCNQ complex of dibenzoTTF derivative with two amino groups showed high electric conductivity of 0.12 S cm $^{-1}$ in spite of the alternated stacking structure. In this TCNQ complex, intermolecular hydrogen bonding were formed between amino groups of the donor and acetonitrile of crystal solvents. DFT calculation based on the crystal structure indicates that the H-bondings contribute to enhancement of the electron-bonding ability of the donor.

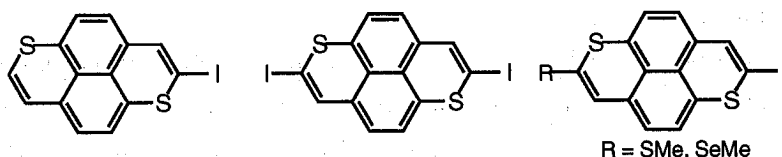
私は、有機伝導体における水素結合ならびにハロゲン結合の電子的効果の解明を目的として、ハロゲン結合が可能なヨウ素原子または水素結合官能基を有するドナー分子を用いた電荷移動錯体の構造・物性について研究を行った。

具体的には、当研究室にて独自に分子設計・合成されたドナー分子である 1,6-ジチアピレン (DTPY) にヨウ素原子を導入した各種誘導体を合成し、それらを用いた様々な電荷移動錯体・塩を合成検討した。この中で、DTPY のモノヨード体の電荷移動塩である PF $_6$ 、I $_3$ 、FeBr $_4$ 塩において電子スペクトルにおいて分離積層型部分電荷移動塩に特有の電荷移動吸収が観測され、室温の電気伝導度は 1.2–0.053 S cm $^{-1}$ と高い電気伝導性を示した。このうち、PF $_6$ 塩において、ドナー分子は +0.5 の部分電荷移動状態であり、一次元のカラム構造が形成されていた。さらにカラム間において弱い S...S 相互作用が見られ、高い電気伝導性の発現に寄与していることが示唆された。



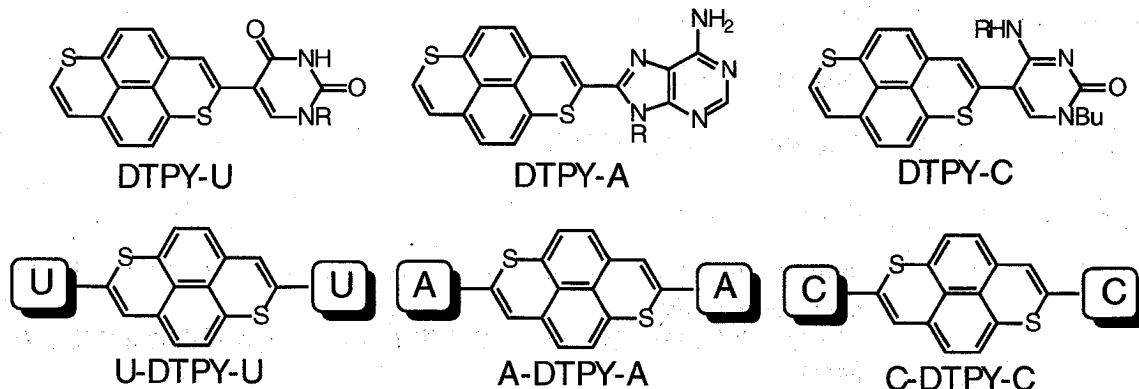
1,6-ジチアピレン
DTPY

また、有機伝導体における水素結合の電子的な効果の解明を目的として三つの化合物群をターゲットとして研究を行った。まず、核酸塩基の相補的多重水

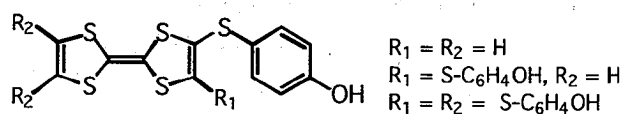


素結合に着目した研究として DTPY に核酸塩基を導入した分子を設計し、各種核酸塩基誘導体の合成検討を行った。このうち、ウラシル、シトシン、アデニンを一つもしくは二つ導入した DTPY 誘導体の合成・単離に成功した。これらの核酸塩基誘導体のドナー性は、DTPY と比較してウラシル誘導体では向上し、シトシンおよびアデニン誘導体で

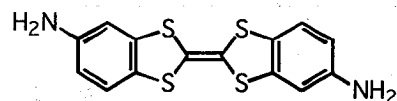
は低下していた。これらのドナー分子の固体においてどのような水素結合様式が形成されているかを明らかにするために、一置換ウラシル、シトシン誘導体の構造解析を行った。いずれの誘導体においても相補的二重水素結合が形成されていた。これらを用いて各種電荷移動錯体を検討し、ウラシル、シトシン誘導体の TCNQ 錯体が得られたが、低い電気伝導性を示した。



また、水素結合が可能なドナー分子として、テトラチアフルバレン (TTF) にヒドロキシフェニルチオ基を導入した分子、ならびにジベンゾ TTF にアミノ基を導入した分子を設計・合成した。二つのヒドロキシフェニルチオ基を有する TTF 誘導体の TCNQ 錯体は交互積層構造であり、ドナー分子の水酸基と TCNQ 間に水素結合が形成され、室温の電気伝導度も $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の半導体であった。一方、アミノ基を有するジベンゾ TTF 誘導体の TCNQ 錯体においては交互積層型構造であるにも関わらず室温の電気伝導度が 0.12 S cm^{-1} と高い電気伝導性を示した。この錯体においては、アミノ基は結晶溶媒であるアセトニトリルと水素結合を形成しており、DFT 計算よりこの水素結合が電子ドナー性の向上に寄与していることが示唆された。



ヒドロキシフェニルチオ基を有する TTF 誘導体



アミノ基を有するジベンゾ TTF 誘導体

論文審査の結果の要旨

電荷移動錯体は、伝導性などの機能の面で注目を集めているが、構造と物性をつなぐ基礎的研究の余地が大きな分野でもある。宮崎君は、従来の TTF に代わり得る DTPY に着目し、分子間相互作用を制御することを目指して様々な誘導体を合成した。さらに、TTF についても新しい発想に基づく誘導体合成を行い、これらドナー分子の構造と物性について検討を行った。その結果、ヨウ素および核酸塩基導入 DTPY を用いて作製した電荷移動錯体・電荷移動塩においてハロゲン結合や水素結合に基づく高次構造の構築されることを明らかにした。また、アミノ基を有する TTF のジベンゾ誘導体と TCNQ の錯体において水素結合がドナー分子の HOMO エネルギーに及ぼす新たな役割を明らかにした。これらの成果は電荷移動錯体に新たな基礎的知見を与えるものであり、高く評価できる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。