

Title	Syntheses and Applications of Novel Pyridine-Based Compounds for Functional Materials
Author(s)	猪口, 大輔
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59434">https://hdl.handle.net/11094/59434</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【40】

氏名	いの ち だい すけ 猪 口 大 輔
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学位記番号	第 25202 号
学位授与年月日	平成24年3月22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	Syntheses and Applications of Novel Pyridine-Based Compounds for Functional Materials (ピリジンを基盤とした新奇化合物の合成と物質科学への展開に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 久保 孝史 (副査) 教授 小川 琢治 教授 中谷 和彦

## 論文内容の要旨

ピリジンは配位能やプロトン受容能を有し、その誘導体は機能性物質の開発において重要な役割を果たしてきた。特にピリジンを分子内に複数有する分子は架橋配位子として用いることができ、結晶構造を制御するとともに多様なネットワーク構造をとることが知られている。物質科学の観点から、ピリジン基盤の新奇 $\pi$ 電子系化合物や窒素原子の方向性が規定されたピリジン誘導体は魅力ある化合物群であると言える。

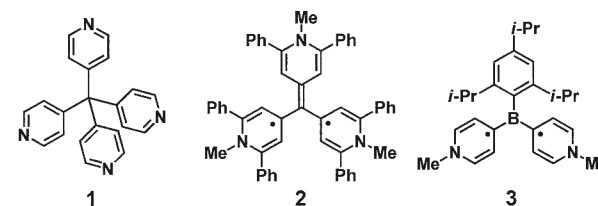
私は、ピリジンを基盤とした新奇化合物を種々合成し、それらの単分子の性質からそれを用いた固体の性質まで研究を展開してきた。特徴的な集合様式の構築とその固体物性の開発を目指した四面体型分子 **1**、有機磁性体への展開を目指したトリメチレンメタン誘導体である **2**、ホウ素原子を活用した新奇シングレットピラジカル **3** に関する研究を行ってきた。

**1** は理想的な四面体型分子であると考えられ、その金属錯体や水素結合錯体といった分子集積体はダイヤモンド型などの四面体構造の特徴を活かした集合様式になることが予想される。**1** の合成は4-ピリジルアゾトリス(4-ピリジル)メタンの熱分解により行い、中程度の収率で**1** が得られる。**1** を用いて配位高分子の構築を目指し、**1** の銀(I)錯体がダイヤモンド型、金属錯体と水素結合のハイブリッドタイプである鉄(II)錯体では一次元鎖を構築することが明らかになった。一方水素結合錯体において、**1** の  $\text{HBF}_4$  あるいは  $\text{HClO}_4$  塩が水晶型の集積構造をとり得ることを明らかにした。また、酸を変えることで一次元鎖やカウンターアニオンを介した三次元構造を構築しうることも明らかにした。固体中において、その格子の柔軟さがゲスト分子の動的挙動にどのような影響を与えるのかを明らかにするため、**1** の  $\text{HBF}_4$  塩を用いたホスト-ゲスト材料への研究も行った。X線結晶構造解析と誘電率の測定結果から、低温下において格子と水分子とが相互作用し、水分子の配列に立体反発に由来するフラストレーションが起こることを見出した。結果的に、この現象が格子の柔軟さと三角格子の形成に由来することを明らかにした。

**2** は新奇拡張トリメチレンメタン誘導体として、二つの不対電子間に強い強磁性相互作用が働くと考えられる分子であり、分子磁性の観点から興味深い。**2** の前駆体のジカチオンはベンゾイルアセトンを出発物質として8段階合成を経て行い、得られたジカチオンをアルカリ金属還元において**2** を発生させた。**2** は三重項ピラジカル種として電子スペクトル、CW-ESR とパルス ESR 法の一つであるニュートレーションスペクトルにより同定された。

新奇シングレットピラジカルとして、**3** を分子設計し、合成を試みた。**3** は基底状態でその共鳴混成体に双性イオン構造を含むため、溶媒の極性によってピラジカル性が変化することが期待される。**3** の合成において、相当するトリアリールボラン誘導体を得られなかったものの類似の分子は合成することができた。これまでに得られた合成に関する結果は今後活用され、**3** の合成の助けになるものと思われる。

以上私はピリジンを基盤として新奇化合物をについて研究を行った。特にテトラキス(4-ピリジル)メタン **1** は多様なネットワーク構造をとる事、固体物性の観点から興味深い結果を与えた。今後は配位構造と水素結合のハイブリッド系や強い $\pi$ スタックをするようなものをユニットとして加えれば、より魅力のある物質群の創出が可能と期待される。本研究はそれらの可能性を拓いた点で価値のある研究であると信ずる。



## 論文審査の結果の要旨

ビリジンは配位能やプロトン受容能を有し、その誘導体は機能性物質の開発において重要な役割を果たしてきた。特にビリジンを分子内に複数有する分子は架橋配位子として用いることができ、結晶構造を制御するとともに多様なネットワーク構造をとることが知られている。物質科学の観点から、ビリジン基盤の新規 $\pi$ 電子系化合物や窒素原子の方向性が規定されたビリジン誘導体は魅力ある化合物群となることが期待できる。

申請者は、ビリジンを基盤とした新規化合物を種々合成し、それらの単分子の性質からそれを用いた固体の性質まで幅広く研究を行ってきた。具体的には、特異な様式の集合体構築とその固体物性の評価を目的とした四面体型分子**1**、有機磁性体への展開を目指したトリメチレンメタン誘導体**2**、ホウ素原子を活用した新規シングレットピラジカル**3**に関する研究を行った。

**1** は理想的な四面体型分子であると考えられ、その金属錯体や水素結合錯体といった分子集積体はダイヤモンドなどの四面体構造の特徴を活かした集合様式になることが予想される。申請者は、4-ピリジルアゾトリス(4-ピリジル)メタンの熱分解により、中程度の収率で**1**を得ることに成功した。**1**を用いて配位高分子の構築を目指し、**1**の銀(I)錯体がダイヤモンド型を、金属錯体と水素結合のハイブリッドタイプである鉄(II)錯体では一次元鎖を形成することを明らかにした。一方、**1**の水素結合錯体では、 $\text{HBF}_4$ あるいは $\text{HClO}_4$ 塩が水晶型の集積構造をとることも明らかにした。また、酸を変えることで一次元鎖やカウンターアニオンを介した三次元構造を形成することも明らかにした。固体中において、その格子の柔軟さがゲスト分子の動的挙動にどのような影響を与えるのかを明らかにするため、**1**の $\text{HBF}_4$ 塩に対してX線結晶構造解析と誘電率の測定を行い、その結果、低温下において格子と水分子とが相互作用し、水分子の配列の立体反発に由来するフラストレーションが起こることを見出した。この現象は、格子の柔軟さと三角格子の形成に由来すると結論付けた。

**2** は新規拡張トリメチレンメタン誘導体として、二つの不對電子間に強い強磁性相互作用が働くと考えられる分子であり、分子磁性の観点から興味深い。**2**の前駆体のジカチオンはベンゾイルアセトンを出発物質として8段階合成を経て行い、得られたジカチオンをアルカリ金属還元して**2**を発生させた。**2**は三重項ピラジカル種として電子スペクトル、CW-ESRとパルスESR法の一つであるニューテーションスペクトルにより同定された。

新規シングレットピラジカルとして、**3**を分子設計し、合成を試みた。**3**は基底状態でその共鳴混成体に双性イオン構造を含むため、溶媒の極性によってピラジカル性が変化することが期待された。**3**の合成において、相当するトリアリールボラン誘導体が得られなかったものの類似の分子は合成することができた。

以上、申請者はビリジンを基盤とした新規化合物について研究を行った。特にテトラキス(4-ピリジル)メタン**1**は多様なネットワーク構造をとる事を明らかにし、固体物性の観点からも興味深い結果を与えた。今後は配位構造と水素結合のハイブリッド系や、強い $\pi$ スタックをするようなものをユニットとして加えれば、より魅力のある物質群の創出が可能と期待される。本研究は、それらの可能性を拓いた点で評価できるものである。

以上を踏まえ、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。