

# プロトン-電子連動型分子システムの構築



研究ノート

中 筋 一 弘\*

## Construction of Cooperative Proton-Electron Molecular Systems

**Key Words** : Proton, Electron, Hydrogen-Bonding Charge-Transfer, Molecular System

### 1. 背 景

特異な性質を発現する有機物質として分子性導体や分子磁性体などが開発され、現実のものとなった。有機化学から物性物理学にまたがる学際的な連携がその根幹にある。さらに、このような分野は我が国で萌芽した数少ない研究でもある。ところで、これを物質合成の研究グループから見ると、実現が不可能に近いと思われていた現象を実現するというチャレンジングな研究とみることも出来る。この分野では、物性発現の原理や機構を可能な限り、分子レベルで統一的に解釈することが基本である。このような努力から現在では、分子性導体や分子磁性体などに関しては多様な分子設計指針が提案されている。しかし、これを新しい分子を用いて実際に実現することは今もって極めて困難であることには変わりはない。

我々は、そのような分野での研究経験<sup>1)</sup>を生かし特異な機能・物性を発現する物質の開発を目指している。すなわち、有機化学の立場から物性物理学との共同研究により、その境界領域に新しい分子レベルの基本原則と分子設計指針を探索しつつ、新しい分子と分子システムを構築する研究を始めている。どのような物性と狭

く特定しないで、特異な物性が発現するのではとの期待を抱きながら、物質開発の努力をしている。

### 2. 提 案

それは、プロトンと電子（水素結合と電荷移動）が連動して相互作用するような分子システム、すなわち、プロトン電子連動型分子システムの開発である<sup>2)</sup>。最も基本的な分子システムとしては、水素結合鎖を持つ電荷移動錯体を想定している。このような物質においては、連動性の制御によって、新しい電子相が出現し、新分子システムの開発が可能になると考える。すなわち図1に模式的に示したように、始状態 (IS) からプロトン移動 (PT) または電子移動 (ET) が独立して起こればイオン性相 (PT または ET 状態) が現れ、一方、プロトンと電子が連動して移動すれば中性ラジカル相 (PET 状態)

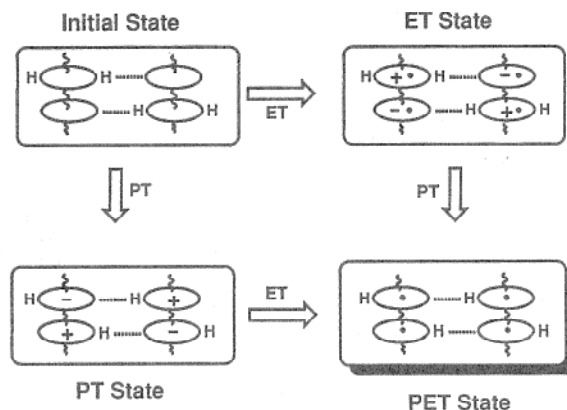
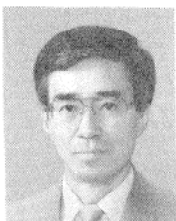


図1 プロトン電子連動型分子システムの概念図



\*Kazuhiro NAKASUJI  
1941年6月19日生  
1970年大阪大学大学院理学研究科  
博士課程修了  
現在、大阪大学理学部化学科、  
教授、理学博士、有機化学  
TEL 06-850-5392

が現れる。ET状態の近傍で部分イオン化状態を実現すれば分子性金属が、一方、PET状態の近傍でスピン分極によるスピンの整列を実現すれば強磁性体を得られるが、それぞれの電子相は、通常とは異なり、プロトンと電子の連動性の形態と大きさに依存して変化する複合的な物性を発現すると期待される。さらに、連動性は熱、光、圧力などの外場によって制御できるので、外場に応答する動的な物性、例えばスイッチング機能を発現する分子システムを開発することもできるであろう。

水素結合は水、カルボン酸ダイマーのような単純な有機物、さらにはDNAに至るまで広範な物質において分子組織体の構築や特異な機能・物性の発現に重要な貢献をしていることは周知のことである。我々の考え方は極めてシンプルであり、水素結合に積極的に電荷移動相互作用を導入する工夫をすればそこに新しい機能・物性を持った物質が開発できるということであり、これを分子レベルでサイエンスの言葉で表現すると上記のようになる。このような考えを持つと、分子を見る目と分子設計指針の巾が広がり、既存の分子に新しい意義を見出すことにもなる。シンプルとはいえこの考えは有機化学と物性物理との連携によって初めて生まれたものであり、現在、両者に細いパイプを繋いで共同研究を続けている。

### 3. 分子設計指針の構築

基本的には水素結合と電荷移動相互作用の強さや形態およびそれらの連動性を制御することとなる。現在、第一ステップとして、次のような設計指針を導き新しい分子システムの構築に努力している<sup>2)</sup>。(a) 分子間のHOMO-LUMOギャップの減少、(b) 水素結合相互作用の強化、(c) PET状態での中性ラジカルの安定化、(d) 連動性の導入、等である。実験的観点からはあまり難しく考えないで、上で述べたように、水素結合と電荷移動相互作用を持つ多様な分子システムを設計・構築することが基本的に重要と考えている。現在、主に次のような二種類の共役電子系分子システムの開発を行っている(図2)。

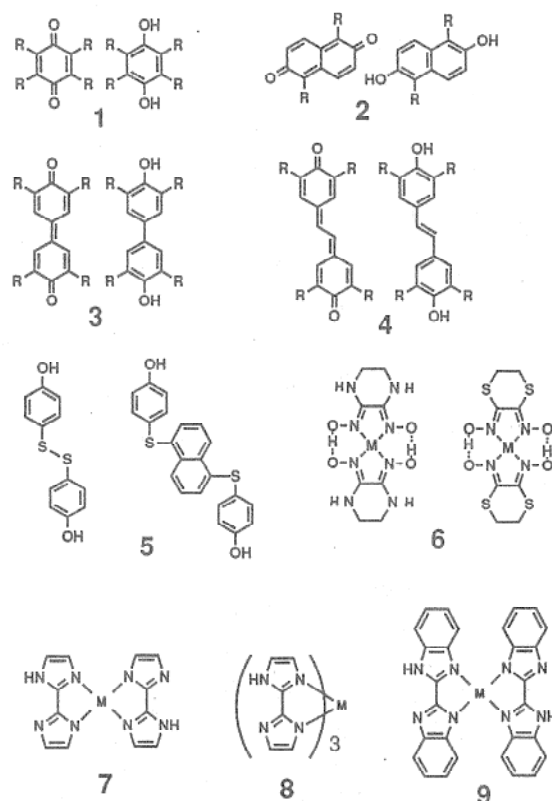


図2 プロトン電子連動型分子システムの構成分子の例

(1) 共役パイ電子系(プロトン- $p$ 電子連動系): (a) Capto-Dative型キノヒドロノン系, (b) 拡張共役キノヒドロノン系, (c) ヘテロ共役キノヒドロノン系, (d) 新しいプロトンドナー系

(2) 金属錯体系(プロトン- $d$ 電子連動系): (a) エチレンジアミノグリオキシム錯体系, (b) ビイミダゾール錯体系, (c) 核酸塩基錯体系

(1) では電荷移動相互作用として共役パイ電子系間の重なりを利用する分子システムの開発であり、(2) は遷移金属錯体を導入して、パイ電子系間の相互作用のみならず $d$ 電子- $d$ 電子または $p$ 電子- $d$ 電子相互作用に拡張しており、現在、注目されている電導と磁性がミックスした物性の開発にもつながるであろう。以下に簡単に現在の研究状況を記す。

### 4. 現 状

共役パイ電子系の開発では、中性ラジカルを熱力学的、速度論的に安定化させる手法として知られるCapto-Dative効果を適用し種々の多置換キノン、ハイドロキノン(1)を合成したが、

現在のところキノヒドロロン型錯体を得るには至っていない<sup>3)</sup>。拡張共役キノヒドロロンとして、ナフトキノヒドロロンなど(2-4)を合成した。これらの錯体はいずれも振動スペクトルから圧力応答性を示すことを確認した。拡張キノヒドロロンの最初の例でもある<sup>2)</sup>。新しいタイプのキノヒドロロン類似体としてスルフィドまたはジスルフィドを含むプロトンドナー(5)を合成し、各種キノン類との錯体を合成した。水素結合に加えスルフィド結合の特性を反映した特異な三次元的相互作用を持つ分子システムが構築出来た(図3)<sup>4)</sup>。

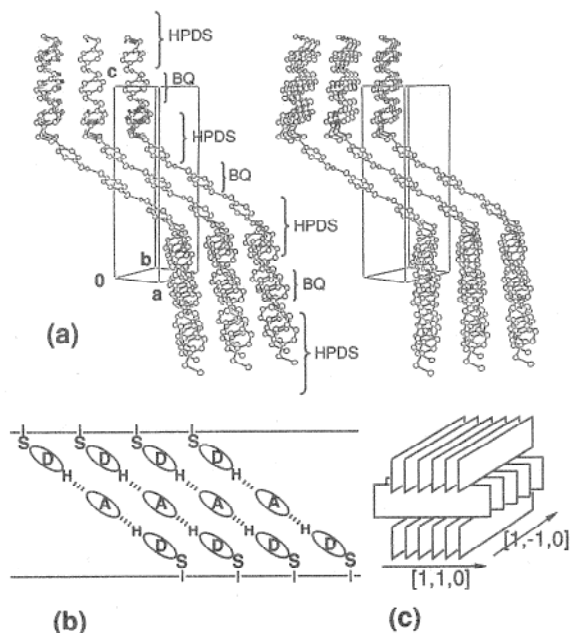


図3 ジスルフィドを含むプロトンドナーとベンゾキノンとの水素結合電荷移動錯体の三次元構造

金属錯体系の研究では、現在、3種類の遷移金属錯体系の開発に精力を注いでいる。詳細は省略するが、具体的な研究対象としている錯体の構造式の一例を示した(6-7)。最近、特にピミダゾール錯体系(8)において、極めて特異な水素結合分子システム、水素結合と遷移金属元素の結合の立体構造的特性を反映した分子システム、の構築が達成できている(図4)。

### 5. これから

プロトン電子連動型分子システムの構築の

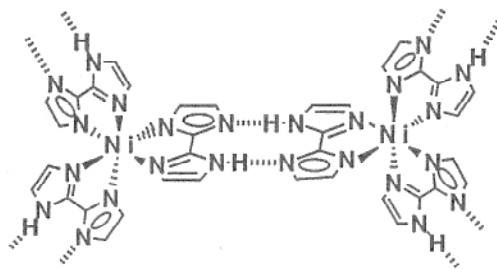


図4 ピミダゾール型遷移金属錯体の三次元水素結合ネットワーク

研究がやっと芽を出し始めたと考えているが、その現状を合成側のアプローチを概念的な部分を主体として簡単に報告した。現在、新しい分子システムの構築を続けると共に、第二ステップとしての機能・物性を如何に導入していくかに着手している。遠い将来において、分子素子のような高度科学技術の発展のためのシーズになればとの期待も持って基礎研究を続けている。この研究は、筆者が分子科学研究所在籍中に三谷洋興助教授(現、北陸先端科技大・教授)を中心とする物性物理グループとの共同研究としてスタートし、我々の研究グループの助手豊田二郎、田所誠、森田靖(現、阪大理)を中心として、総合研究大学院大学生の努力により遂行されている。現在、阪大のグループも加わり、さらに発展させようと模索している。

### 参考文献

- 1) K. Nakasuji, Pure & Appl. Chem., 62, 477 (1990).
- 2) K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, and J. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 113, 1862 (1991).
- 3) T. Kitagawa, J. Toyoda, K. Nakasuji, H. Yamamoto, and I. Murata, Chem. Lett., 1990, 897.
- 4) K. Sugiura, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, A. Kawamoto, J. Tanaka, and K. Nakasuji, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 852 (1992).