

別紙 4

報告番 -	※ 甲 第 号
----------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Synthesis of Functional Triptycene Based Ligands and the Physical Properties of Their Supramolecular Structures

(機能性トリプチセン配位子の合成とその超分子構造の物性)

氏 名 王 阿 里 (WANG Ali)

論 文 内 容 の 要 旨

トリプチセンは、3枚の π 共役平面からなるプロペラ形状の強直な分子で、その π 平面の法線ベクトルがC3対称性をもち、異なる方向に伸びることから、3枚の π 平面がそれぞれ異なる隣接分子と相互作用することによって、ハニカム構造などの特異な超分子構造を形成することが知られている。本研究では、このような超分子構造をより合理的につくりあげるため、2種類のトリプチセン配位子の合成を行い、さらに配位化合物を合成してその物性探索を行った。

金属ジチオレン錯体は、その導電性、光学的、磁気的特性について広く研究されてきたが、第2章ではジチオレン部位をもつトリプチセン誘導体 (triptycene-2,3,6,7,14,15-hexakis(thiolate)) の合成を目指した。そのジチオール体は不安定と考えられたため、この部位をシアノエチル基で保護した分子を設計し、その合成を果たした。この分子の結晶構造解析を行い、保護基の脱離が期待される分子構造と共に、2種類の π 積層から形成される1次元的な結晶構造を見出した。さらにこの分子を[M(2,2'-bipyridine)Cl₂] (M=Ni, Pt)と反応させたところ、期待度通りに保護基が外れ、3核ジチオレン錯体が得られることを、質量分析や元素分析、UV-Vis-NIR分光などによって確認した。単結晶は得られなかったが、両錯体について磁気測定を実施した

ところ、Pt 錯体は非磁性である一方、Ni 錯体は常磁性を示し、低温域ではブロッキング温度 3.5 K 程度の単分子磁石的な挙動が見られた。2 K における磁化曲線にはヒステリシスが見られた。平面 4 配位の Ni(II)は $S=0$ であるから、これらの結果は、この化合物中の Ni(II)は 5 配位あるいは 6 配位構造をとり、 $S=1$ の状態にあることを示唆しており、これは高温域でキュリー一定数の値とも矛盾しない。なお、このようなトリプチセン誘導体で単分子磁石挙動が見られたのは、これが初めての例である。

第 3 章では、トリプチセン骨格による水素結合有機構造体 (HOF) の作製を目的として、イミダゾール部位をトリプチセンに付加した分子の合成を目指した。3 段階の反応で 2 種類の化合物 (imidazole (**1**)および 2-methylimidazole (**2**)誘導体) の作製に成功した。なお、**2** は新規物質である。化合物 **1** は生成反応の後に **1**•3HCl の結晶として得られた。さらにこれをリン酸溶液から再結晶してリン酸塩 **1**•PA の結晶が得られた。また **2** についてはジエチルエーテル溶液から **2**•Et₂O が結晶化した。これらについて構造解析を進めたところ、**1**•3HCl の結晶構造は、トリプチセン分子の 1 次元 π スタックを HCl が架橋するような構造である一方、**1**•PA ではトリプチセン分子の 1 次元 π スタックを水素結合ネットワークが完全に巻き取るような構造であった。また、**2**•Et₂O 結晶は、トリプチセン分子の 2 次元ネットワーク間を水素結合が架橋するような構造であった。**1**•PA について、湿度 95%の環境下でプロトン伝導度の温度依存性を調べたところ、80°Cで 3.57×10^{-4} S/cm という高い値が得られた。また活性化エネルギーは 0.68 eV 程度で、Grotthuss 機構よりは vehicle 機構に近いことが示唆された。また動きうるプロトンがないと予想される **2**•Et₂O 結晶についてもプロトン伝導度を測定したが、 8.72×10^{-7} S/cm (80°C) となり、つじつまの合う結果であった。

以上、本研究では、金属配位あるいは水素結合といった、2 種類の配位機能をもつ新規トリプチセン誘導体の新規合成を実現した。前者では、量子計算などへの発展が期待されている単分子磁石が観測され、後者では無機物を凌駕することが期待されているプロトン伝導挙動が観測され、将来の機能開拓につながる成果が得られた。