

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 「Dynamic Hydrogen Bonds in Hydrated Molecular Crystals (分子性水和結晶における動的な水素結合)

氏名 寺尾 浩志

#### 1. はじめに

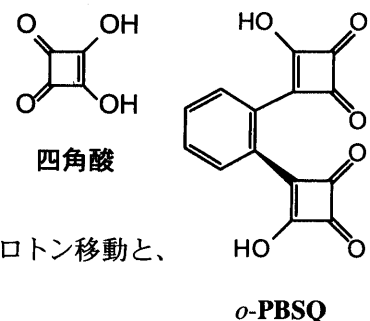
近年、分子集合体の科学において、巧みな分子修飾・構造制御により、従来の有機化合物においては常識とされていた概念、例えば「絶縁体」、あるいは「反磁性体」などといった見方を覆すような物性の発現が、数多く報告されている。このような機能性分子を組織化する上で、水素結合がよく利用されるが、水素結合は、一方で、プロトン移動にともなう動的挙動を示すことでも注目されている。生体系におけるプロトン輸送や、氷の示す誘電性・伝導性などの性質は、この動的性質の側面によりもたらされているといえる。申請者は、分子修飾・結晶構造制御という有機物の長を生かしつつ、結晶内に動的な水素結合を持ち込むことにより、水素結合系内における結合の切り替えを通じて、荷電種が変位を起こすいくつかの系の構築に成功し、その電気的物性の発現機構を明らかにした。

#### 2. 四角酸誘導体含水結晶及びアンモニウム塩の構造と誘電的特徴

有機結晶に動的な水素結合を持ち込むにあたり、申請者は、2つの3-ヒドロキシエノン骨格が互いに直交して組み込まれた四角酸に注目した。強い酸性を示す四角酸は、短い水素結合距離を持つ2次元水素結合型結晶を形成し、結晶内で分子間プロトン移動を起こすことが知られている、数少ない分子の一つである。

従って、四角酸の水酸基の一つが置換されれば、残された水酸基でのプロトン移動と、置換基による構造的変調から、新たな動的過程の発現が期待できる。

新規の水素結合性構造体を構築し、その特徴的な動的挙動を考察するため、*o*-フェニレンビス四角酸(*o*-PBSQ)を合成し、2種類の含水結晶 I, II および、テトラメチルアンモニウムとの塩を得た。これらの結晶は、*o*-PBSQの分子内における四角酸部分同士の立体的な反発のため、そ



それぞれ、らせん状、層状、二量体型水素結合系といった、特徴的構造を構築していることがわかった。含水結晶 I においては、モノアニオンとなった *o*-PBSQ が互いに水素結合を形成しているが、分子自身の持つキラリティーのため、水素結合がらせん状となっている(図 1 (a))。一方、*o*-PBSQ・テトラメチルアンモニウム塩結晶においては、向かい合った *o*-PBSQ 同士で 2 点のアニオン-中性の水素結合により、二量体を形成している(図 1 (b))。この二重水素結合間では、交流誘電率測定・重水素置換効果の検討から、水素結合とは垂直の方向にプロトンが移動していることが示唆された。

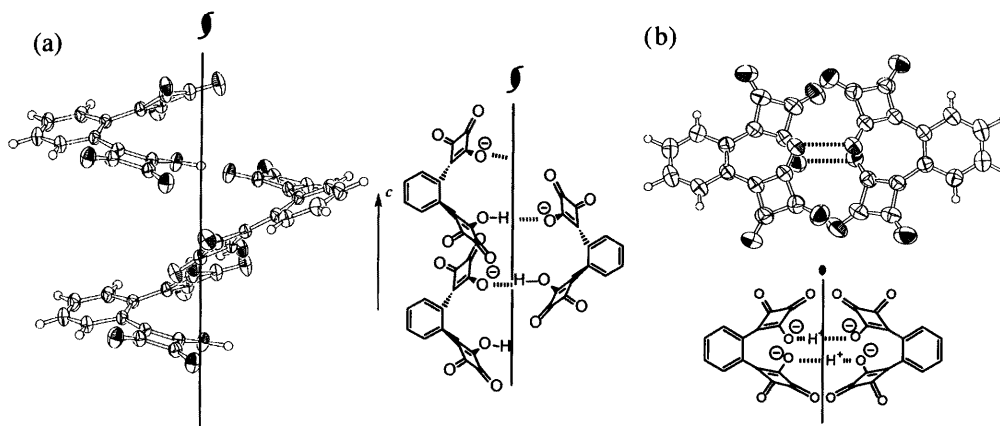
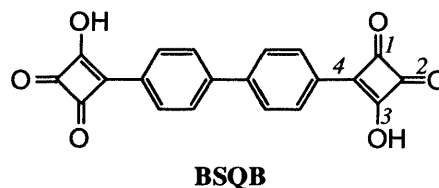


図1 *o*-PBSQ 含水結晶I(a)とテトラメチルアンモニウム塩(b)の結晶構造とその模式図

以上のように、新規四角酸誘導体(*o*-PBSQ)は、作成条件・組成の違いにより、様々な構造を取りうるため、動的過程を持つ構造体構築の上で、有用な構成要素であることが分かった。

### 3. 四角酸誘導体結晶における水分子を含んだ 1 次元水素結合系における動的挙動

生体内におけるエネルギー輸送・情報伝達の面で、水分子による一次元系は注目を集めている。しかしながら、従来からその理論的モデルは提唱されながらも、実現は困難とされてきた。そこで、水分子を含んだ一次元系における動的挙動を検討する目的で、2つの四角酸部分をピフェニ



ルで結んだビス四角酸ピフェニル(**BSQB**)を新たに合成した。この分子の結晶作成を試みたところ、含水結晶中には、複数の水分子と四角酸部分からなる一次元水素結合系が構築されていることが明らかになった。この結晶のX線構造解析の結果を図2に示す。結晶中、1T1平面上には、水分子4つと四角酸部分が交互に並び、シート構造を形成している。また、**BSQB**の四角酸部分の1,3位の炭素-酸素原子間距離から、結晶中では一部プロトンが解離しているとみられる。従って、水分子のいくつかはオキソニウムイオンとなり、低温では四角酸部分の近傍に位置していると考えられる。交流誘電率の測定により、室温付近で、周波数依存性をもつ誘電率の急激な上昇が観測された。また、290 Kでの誘電正接 $\tan\delta$  ( $\delta$ : 損失角)の周波数依存性をプロットしたところ、周波数 3.0 kHzの比較的低周波領域に極大を持ち、この極大は、温度の低下とともに、さらに低周波側へシフトする傾向が認められた(図3)。

通常、気相などの孤立系における水素結合の切り替えは、ここで観測されたタイムスケールよりも、

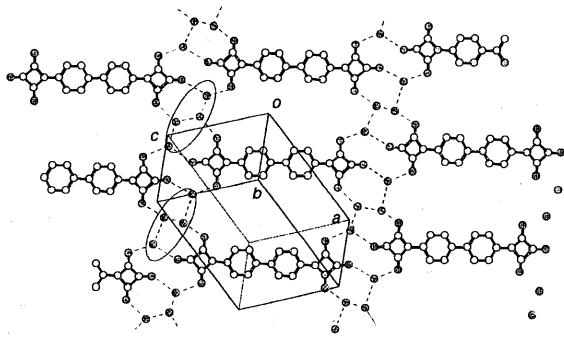


図2 103KにおけるBSQB含水結晶の構造。  
クラスター状水分子をだ円により示した。

非常に短時間に起こる。従って、上記の実験結果は、局所的なプロトンの切り替えのみによるものでは解釈できず、協同的プロトン移動が起こっていることを示唆している。

この結晶の動的機構を、前述の構造解析の結果を踏まえ、検討を加えた。低温ではオキシニウムイオンはBSQBのごく近傍に位置している。従って四角酸アニオンの負電荷は、主に四角酸部分の1,3位の酸素原子のうち的一方に局在していると考えられ、この間に双極子モーメントが生じている。しかし温度が上昇すると、クラスター内の水分子の振動・回転運動が活性化し、エノレートの近傍にあったオキシニウムイオンは、プロトンを受接の水分子に受け渡すことが可能となる。それに伴い、四角酸部の負電荷は非局在化し、反対側のエノレート部にオキシニウムイオンを迎え入れることができるようになる。

このように、四角酸部分の負電荷密度の切り替えを伴いながら、分極の反転が隣接水クラスターに伝搬されることにより、図4のような強誘電的に配列したドメイン構造が形成される。しかし、本系のような一次元鎖は、単一ドメイン構造はとらず、それぞれ逆方向に極性が配列した強誘電的ドメインに別れていると考えるのが妥当であり、強誘電的なドメインの間には、電荷を担ったドメイン壁が存在し、熱的に揺らいでいると考えられる。実際、観測された直流伝導は、この荷電ドメイン壁が電極方向に移動することに基づく、解釈される。

以上のように、有機強酸を含む水-オキシニウムイオンの一次元水素結合系では、水分子クラスター間に介在する分極しやすいπアニオンが媒介となって、クラスター内でのプロトン移動の位相が伝達されることにより、長距離に至る協同的プロトン移動が起こっていることが分かった。

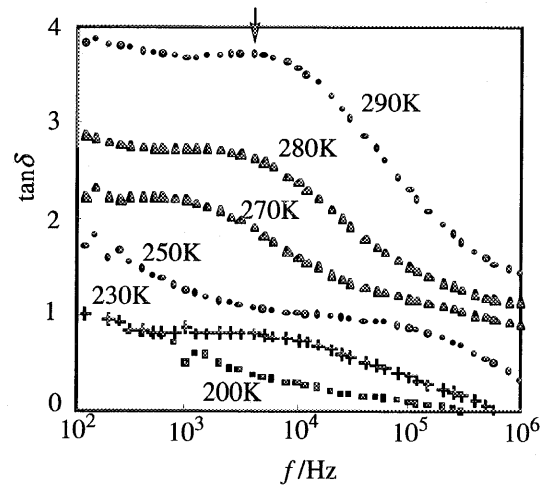


図3 誘電正接( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ )の各温度における周波数依存性

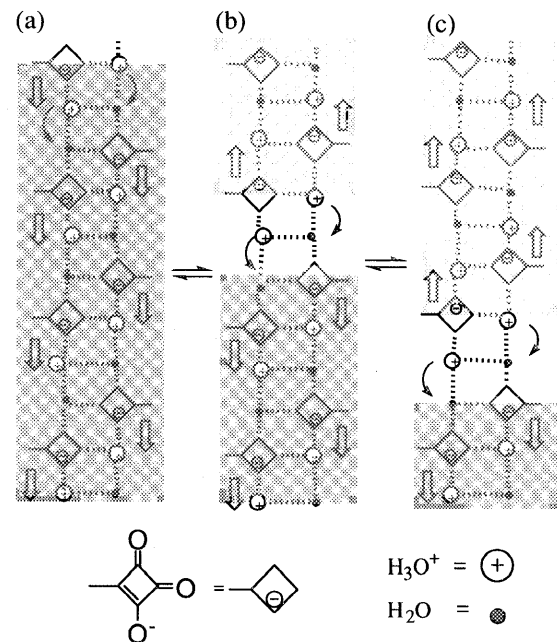


図4 一次元水素結合系におけるプロトン移動による協同的極性反転の模式図

#### 4. 特異な導電挙動を示すBEDT-TTF水和塩の構造と物性

上述のような動的な水素結合が、他の物性に変調を与える分子系の構築が望まれる。第4章で申請者は、その一例として、水和イオン層を内包したBEDT-TTFの導電挙動が、イオン層のダイナミクスにより変調される系について、その機構を明らかにした。

BEDT-TTFは有機物でありながら、数々の高伝導体を与えることで知られている。BEDT-TTF塩のカウンターアニオンに、水素結合網が導入された $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 塩が、水を添加した条件での電解結晶化により得られた。この水和結晶は、直流電流の正負により、抵抗値が大きく変化するなど、一種の整流効果ともいえる特異な導電挙動(図5)を示した。

この結晶は、X線結晶構造解析や結晶面のSTM像から、BEDT-TTF分子によるドナー層と、 $\text{Cl}^-$ イオン及び水分子からなる対イオン層による、層構造を有する(図6)ことが判った。なお、これらの層構造には、何枚かごとの反転が見られる。電場を印可すると、イオン層において水素結合網を形成している対アニオン、および水分子が、電場誘起の再配向を起こすと考えられる。そのために、電場の向きにより、対イオンによって、導電ドナーカラム中の陽電荷の非局在化、または逆に局在化が起こり、ドナーの混合原子価状態に変調を与えるため、整流効果が起こるものと考えられる。

#### 5. 最後に

プロトン移動に伴う動的な水素結合系が、四角酸誘導体を用いることにより実現された。特に、ビス四角酸ビフェニル含水結晶においては、プロトン化を受けた水分子を含む、水クラスター内でのプロトンリレーが、分極しやすい四角酸アニオン部を介し、結晶全体で連動的に伝搬する現象が見出された。またこれらの結晶が示す、荷電種の移動に基づく動的挙動は、今後外場などに応答する系の構築に重要な手掛かりを与えるものといえる。実際、そのプロトタイプと言える $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 塩が構築され、その機構の一部が解明されたことの意義は大きい。

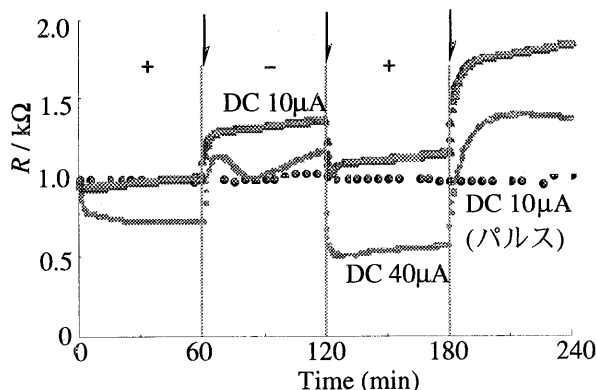


図5 BEDT-TTF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>Oの抵抗値時間依存性 (矢印は電流の正負の切り替えを示す)

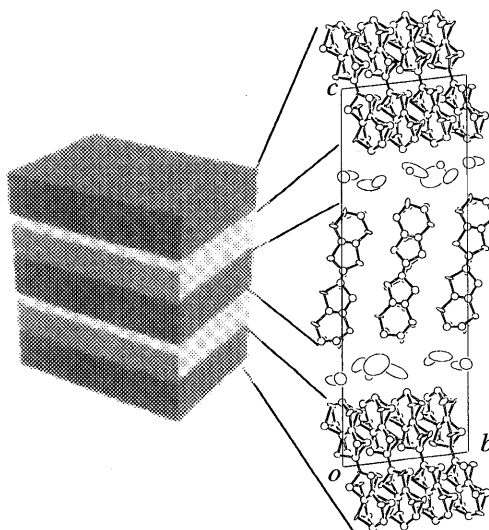


図6 BEDT-TTF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>Oの結晶構造(右)とその模式図(左)