

機関番号：33401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550051

研究課題名（和文）水素結合と電荷移動相互作用に基づく純有機分子性金属の開発

研究課題名（英文）Exploration of Purely Organic Molecular Metal
Based on Hydrogen-Bond and Charge-Transfer Interaction

研究代表者

中筋 一弘 (NAKASUJI KAZUHIRO)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：60028230

研究成果の概要（和文）：水素結合と電荷移動の連動に基づいて特異な物性や高次な機能を発現する純有機分子性金属の開発を目指し、テトラチアフルバレン類縁体にイミダゾールや核酸塩基などの水素結合部位を連結した新規電子ドナー分子を設計・合成した。いずれの分子も結晶中で強固な水素結合によって集合することで多様な集積構造を構築していた。また、電子アクセプター分子との電荷移動錯体の合成を行い、高伝導性のものを得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：In order to explore purely organic molecular metals exhibiting peculiar properties and multiple functions based on the cooperation of hydrogen-bond and charge-transfer interactions, we have designed and synthesized new electron-donor molecules composed of tetrathiafulvalene analogues and hydrogen-bonding groups such as imidazole and nucleobases. These new molecules formed diverse network structures by robust hydrogen-bonds, and achieved highly conducting charge-transfer complexes with organic electron-acceptors molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：水素結合・電荷移動相互作用・分子性金属・プロトン-電子連動系
・結晶構造制御・電子ドナー分子・イミダゾール・核酸塩基

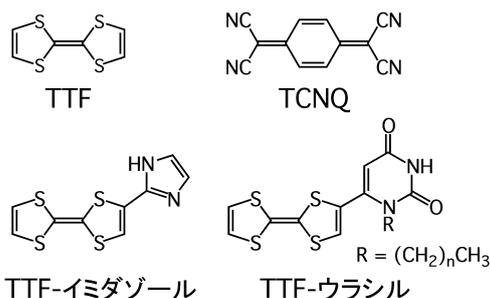
1. 研究開始当初の背景

最初の有機金属となった電荷移動錯体 TTF-TCNQ の研究以来、約 40 年間にわたり有機導電体についての研究が盛んに行われ、超伝導性等の様々な興味深い性質や機能が実現されてきた。有機導電体は、有機物に特有の優れた加工性や柔軟性などの応用面からだけでなく、低次元の電子構造や物質の多様性、設計性といった基礎学問的な観点からも興味を持たれている。国内外で多くの研究者により、化学・物理の両面から活発な研究

が行なわれ、今なお新しい物質や現象が次々に見出されている。

水素結合は強固で高い方向性を持つ分子間相互作用であり、超分子化学や分子集合体の研究でよく用いられている。有機導電体の研究分野では、分子配列の制御や分子間相互作用の多次元化を目的として水素結合を電荷移動錯体に導入した例が報告されている。しかしながら、水素結合部位を持つ TTF 誘導体を用いた電荷移動錯体・塩で高伝導性を実現したものは限られており、金属的な性質を

示すものは無機対アニオンとの塩が数例あるのみだった。



我々は、TTF に水素結合部位としてイミダゾール類や DNA の構成成分である核酸塩基を連結した電子ドナー分子などの様々な分子を設計・合成し、その水素結合型電荷移動錯体について研究を行ってきた。その中で、TTF に核酸塩基の一つであるウラシルを連結した分子は、結晶中でウラシル基が強固な相補的水素結合を形成し、多様な集積構造を与えることを明らかにし、構造制御に基づいて高伝導性の電荷移動錯体を得た。一方、TTF にイミダゾールを連結した誘導体で、水素結合型 TTF 誘導体としては世界で初めてとなる金属的伝導性を示す純有機水素結合型電荷移動錯体を実現した。特に後者では、電子ドナー・アクセプター分子間の水素結合が分子配列だけでなく、高い分子認識能や静電的効果によってドナー・アクセプター間の電荷の移動量にも影響を与えることを見出した。以上のように、我々は様々な水素結合型 TTF 誘導体の設計・合成を通じてその特異な構造、電子的性質を明らかにしてきた。これらの研究は、これまでの有機導電体に関する研究の物質設計指針に新たな方法論を提示する画期的な成果として、国内外から高く評価されている。

2. 研究の目的

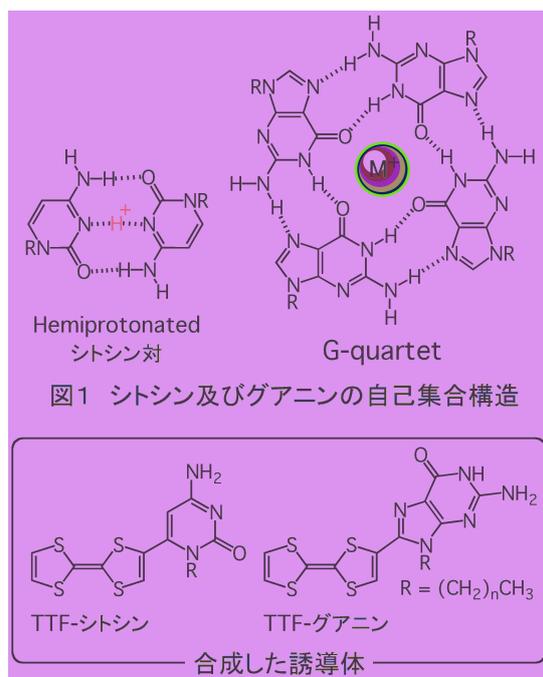
申請者は、水素結合により電子の非局在様式を制御して水素結合と電荷移動が連動して相互作用する分子システム、すなわちプロトン-電子連動系の開発を目指している。このような物質系では、連動性の制御によって特異な電子相が出現することで、動的かつ複合的な物性を発現することが期待される。また、プロトンと電子の連動的移動過程は生体反応においても重要な役割を果たしている。このような分子システムを構築することは、分子材料の開発において新たな設計指針を切り開くだけでなく、生体反応に関する新たな理解やその材料への応用といった観点から重要であり、多領域に渡る観点から関心が持たれる。電荷移動錯体にプロトン移動と電荷移動との連動性という考え方を導入し、合成化学と物性物理学との境界領域に新し

い研究を展開する。機能発現を目的として電荷移動錯体に水素結合を導入した研究は世界的に例がなく、申請者らにオリジナリティーのある独創的研究である。

本研究では、これまでに得られた電荷移動錯体中での水素結合の構造的・電子的な効果に関する知見をもとに、さらなる新機能を持つ物質の開拓を目指した。TTF 骨格に水素結合部位として新たな核酸塩基を導入した分子や、TTF に化学修飾を施した誘導体に水素結合部位を連結したドナー分子を設計・合成した。本研究は、これらの分子の合成ならびに物性解明を通して、水素結合型の純有機分子性金属の多様性を広げ、電荷移動とプロトン移動の連動性の制御に基づく特異な物性、高次元機能性を持つ物質の開拓の端緒を開くものである。

3. 研究の方法

ウラシルと同じ核酸塩基であるシトシンやグアニンは、溶液中でプロトンや金属イオンなどと結びついて自己集合体を形成する (図 1)。これらの構造はさらに集積することによって、らせん状構造などの様々な構造体を形成する。これらの特異な構造に TTF を組み合わせることにより新奇な機能を発現することが期待される。そこで TTF にこれらの核酸塩基を導入した誘導体の設計し、その合成・物性を検討した。



水素結合型 TTF 誘導体としては最初の金属的伝導性を示す純有機電荷移動錯体となった TTF-Im の *p*-クロラニル錯体は、電子ドナー・アクセプター分子間の水素結合により D-A-D という並びの対を形成することで、高伝導性発現に必要な部分電荷移動状態と一次元カラム構造を得ていた (図 2)。これら

の水素結合の効果によってこの錯体は常温付近で金属的な伝導挙動を示した。しかしながら、この錯体は約 180 K 付近まで冷却すると徐々に半導体に変化した。

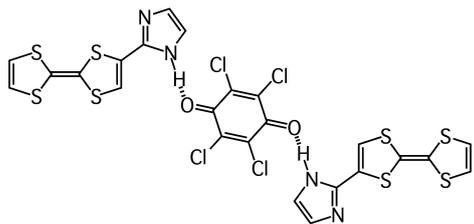
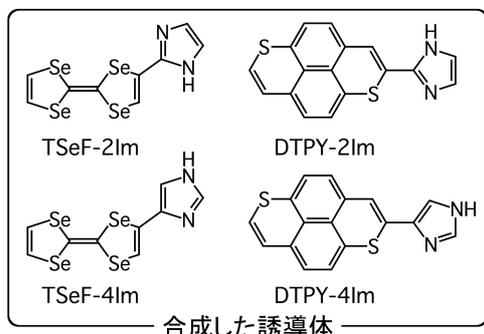


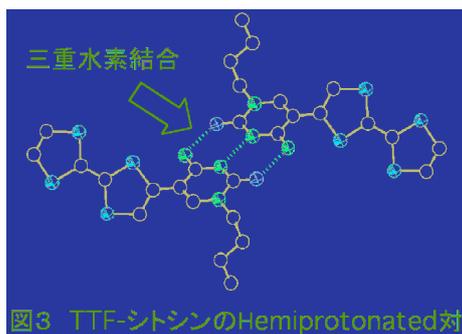
図2 TTF-1mのD-A-D対

この結果を受けて本研究では、超伝導性などの特異な物性の発現を目指すために、伝導カラムの次元性を向上し、金属状態をより低温領域まで安定化することを考えた。本研究では、TTF 骨格の硫黄をセレンで置換した誘導体を設計・合成し、その電荷移動錯体の物性について調べた。また、申請者が開発した電子ドナー分子で、TTF よりも広い π 電子系を持つ 1,6-ジチアピレン (DTPY) にイミダゾールを連結した分子の合成も行った。



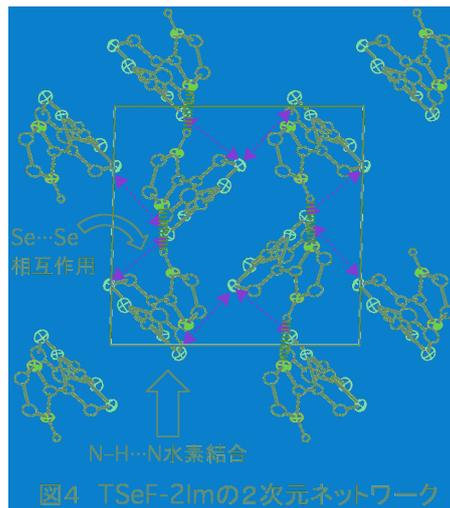
4. 研究成果

いずれの化合物も、電子ドナー分子のトリアルキルスズ体と水素結合部位のヨウ素体の、パラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応を鍵反応とする方法で効果的に合成することができた。電気化学測定の結果、いずれの化合物も元のドナー分子と同程度の電子ドナー性を有していることが明らかになった。以下に各誘導体の結晶構造や電荷移動錯体の物性について述べる。



TTF-シトシンのヨウ素塩の結晶中では、TTF-シトシン 2 分子で 1 つのプロトンを取り込み、それを含んだ三重の水素結合によって Hemiprotonated 対と呼ばれる会合体を形成していた。また、TCNQ との間に合成した電荷移動錯体は部分電荷移動状態にあり、室温で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の比較的高い伝導性 (圧縮ペレット) を示した。

TSeF-2Im について、X 線結晶構造解析に成功した。結晶中ではイミダゾール骨格での水素結合に加えて、TSeF 骨格でのセレン原子間相互作用によって二次元的なネットワークが構築されていた (図 4)。この結晶中での TSeF 骨格の配列は、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ に代表される超伝導性錯体によく見られる κ 型配列に類似していた。このことは、この分子を用いることで水素結合型の超伝導性錯体を実現できる可能性があることを示している。TSeF-2Im および TSeF-4Im と TCNQ や *p*-クロロニルなどの電子アクセプターを溶液中で混合することで電荷移動錯体の合成を行った。これらの錯体は圧縮ペレットを用いた電気伝導度測定において、 10 S cm^{-1} 程度の高い導電性を示した。特に *p*-クロロニルとの錯体は、金属的な性質を示した TTF-1m-*p*-クロロニル錯体と同じ組成と分光学的特徴を示したことから、この錯体もまた金属的な性質を示すと予想される。現在、この錯体の詳細を明らかにするために、単結晶作製の検討を行っている。



DTPY-4Im の結晶構造中では、広い π 共有面を持つ DTPY 骨格が強く π スタックすることで一次元カラム構造を形成していた。さらにカラム構造がイミダゾールの水素結合によって連結されることで二次元的な構造を形成していた (図 5)。DTPY-2Im および DTPY-4Im と電子アクセプターを溶液中で混合することで電荷移動錯体の合成を行った。これらの錯体のいくつかは、分光スペクトル測定の結果から部分電荷移動状態にあるこ

とが示唆された。これらは圧縮ペレットを用いた電気伝導度測定において、室温伝導度が 10^{-2} – 10^{-1} S cm⁻¹程度の高い導電性を示した。X線結晶構造解析や単結晶での電気伝導度測定によって、電荷移動錯体中での水素結合の役割の解明や水素結合と電荷移動相互作用が共存することによる特異な物性を探索するために、これら錯体について単結晶化を検討している。

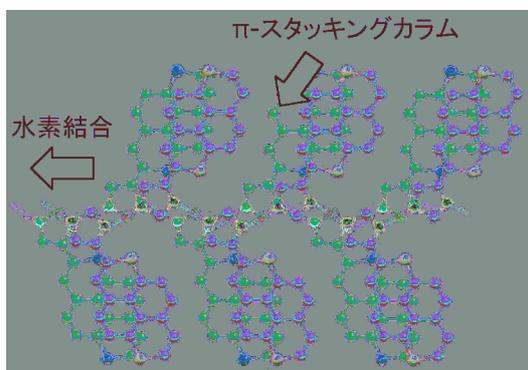


図5 DTPY-4Imの水素結合とπ-スタッキングカラム

以上の研究成果により、水素結合型の電子ドナー分子の多様性を増大し、水素結合による自己集合能や電子ドナー部位への化学修飾がその物性、構造に与える影響を明らかにすることができた。特に構造解析からは、電荷移動錯体中における分子の集合状態を予測する上で重要な知見が得られた。このような研究を積み重ねることによって、水素結合性純有機分子性金属の開発や電荷移動とプロトン移動の連動性に基づく複合的な機能の発現が可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計17件)

- ① Murata, T.; Yakiyama, Y.; Nakasuji, K.; Morita, Y., "Supramolecular Architectures and Hydrogen-Bond Directionalities of 4,4'-Biimidazole Metal Complexes Depending on Coordination Geometries", *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4898–4905 (査読有)
- ② Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Nakazawa, S.; Murata, T.; Ise, T.; Hashizume, D.; Shiomi, D.; Sato, K.; Kitagawa, M.; Nakasuji, K.; Takui, T., "Triple-Stranded Metallo-Helicates Addressable as Lloyd's Electron Spin-Qubits", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6944–6946 (査読有)
- ③ Murata, T.; Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Nakasuji, K., "Synthesis, Crystal Structure, and Charge-Transfer Complexes of TTF Derivatives Having Two Imidazole Hydrogen-Bonding Units", *Physica B: Condensed Matter* **2010**, *405*, S41–S44 (査読有)

- ④ Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Murata, T.; Nakasuji, K., "Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a New Hydrogen-Bonded Electron-Donor: 1,6-Dithiapyrene-Imidazole", *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1720–1723 (査読有)
- ⑤ Murata, T.; Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Yamamoto, Y.; Yamada, S.; Nishimura, Y.; Nakasuji, K., "Hydrogen-Bond Architectures of Protonated 4,4'-Biimidazolium Derivatives and Oligo(imidazolium)s in Charge-Transfer Salts with Tetracyanoquinodimethane", *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3058–3065 (査読有)

〔学会発表〕(計16件)

- ① Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Murata, T.; Ise, T.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K., "Solution-stability and Optical Resolution of Triply-helical Metal Complexes of Quaterimidazole", "Designed π Systems – Synthesis, Properties, Theory and Function" at 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月15–20日, Honolulu 米国
- ② Murata, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K., "Tetraselenafulvalenes Having Imidazole Ring Systems: Hydrogen-Bonded Structures and Conductive Charge-Transfer Complexes", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010年7月4–9日, 京都
- ③ 焼山佑美・森田 靖・村田剛志・伊瀬智章・中澤重顕・橋爪大輔・塩見大輔・佐藤和信・北川勝浩・中筋一弘・工位武治, "拡張性を有する物質スピン量子ビットへの挑戦: オリゴイミダゾールから成る三重らせん型金属錯体の磁氣的希釈単結晶の合成とその電子スピン構造", 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月28–30日, 群馬
- ④ Murata, T.; Morita, Y.; Yakiyama, Y.; Nakasuji, K., "Synthesis, Crystal Structure, and Charge-Transfer Complexes of TTF Derivatives Having Two Imidazole Hydrogen-Bonding Units", Eighth International Symposium On Crystalline Organic Metals, Superconductors And Ferromagnets (ISCOM 2009), 2009年9月12–17日, 北海道

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中筋 一弘 (NAKASUJI KAZUHIRO)
福井工業大学・工学部・教授
研究者番号: 60028230

(2) 研究分担者

森田 靖 (MORITA YASUSHI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 70230133