

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 2月15日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750039
 研究課題名（和文）：TTF 連結オリゴイミダゾールのらせん型金属錯体を用いた
 キラル有機導電体の開発
 研究課題名（英文）：Development of chiral organic conductor based on TTF-functionalized
 oligo(imidazole)-helicates
 研究代表者
 村田 剛志（MURATA TSUYOSHI）
 大阪大学・大学院理学研究科・招へい研究員
 研究者番号：40535358

研究成果の概要（和文）：オリゴイミダゾール類が形成する三重らせん錯体に導電性成分分子である TTF を組み合わせることによるキラル有機導電体の開発を目指し、TTF とオリゴイミダゾールを連結した配位子を分子設計した。ベンゾ縮環を介して TTF が連結したクアテルイミダゾールの合成に成功し、Ni(II)と二核三重らせん錯体を与えることを明らかにした。また、この Ni(II)錯体の TTF 骨格をヨウ素で酸化した塩を合成し、その導電性を調べた。

研究成果の概要（英文）：In order to explore multi-functional molecular materials by the combination of the helical chirality of oligoimidazole-helicates and TTF-based molecular conductors, we designed TTF-functionalized oligoimidazoles. We succeeded in the synthesis of a benzo-TTF substituted quaterimidazole, which selectively formed a dinuclear triple-helicate with Ni(II) ion. TTF skeletons of the helicate were oxidized with iodine to give a semiconducting salt.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| 交付決定額 | 3,600,000 円 | 1,080,000 円 | 4,680,000 円 |

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：有機導体・キラリティー・ヘリケート・合成化学

1. 研究開始当初の背景

近年、生体模倣型有機材料開発の観点かららせん構造に注目が集まり、様々な手法による合成・機能化が検討されている。「ヘリケート」は、鎖状の配位子と金属イオンの配位結合によって形成されるらせん構造体の一つである。これらは、配位子と金属試薬を混合すると自発的に集合してらせん構造を形成するという合成上の簡便さに加えて、中心金属の性質（磁性・光学特性）との複合による機能発現の可能性を秘めていることから、近年盛んに研究が行われている。しかし、アキラルな配位子で形成され

るヘリケートは一般的にラセミ体である。ヘリケートの光学分割に関する報告例は過去にわずか数例のみで、しかもその方法（キラル溶媒を用いたカラムや分晶等）も簡便なものではなく、ヘリケートのキラリティーを用いた機能研究は未だほとんど手つかずの状態にあった。

研究代表者らは、イミダゾールを鎖状に連結したオリゴイミダゾール類の合成やその集合構造について研究しており、その中でイミダゾールの4量体や6量体が、様々な種類の遷移金属原子を取り込んで、選択的に3重らせん構造（3重ヘリケート）を形成することを明らかにした（図1）。さら

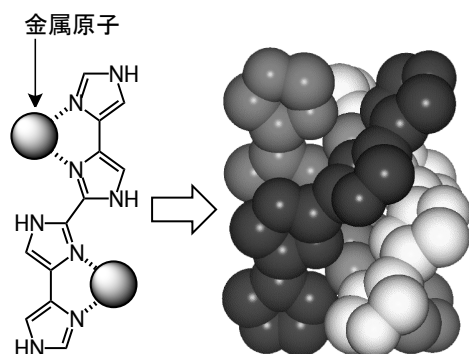


図1 クアテルイミダゾールが形成する3重らせん金属錯体

に、高い選択性を持つらせん形成能とその構造安定性、錯体外部にのびる分子間水素結合に着目し、4量体のヘリケートの光学分割について検討を行った。その結果、アキラルな溶媒を用いた「キラル HPLC カラム」という簡便かつ一般性の高い手法による光学分割に成功し、ヘリケートのキラリティーに基づく機能性開拓への重要な道標を記した。

有機物を用いた導電性化合物の開発は約60年前から始まり、これまでにテトラチアフルバレン (TTF) を中心とした盛んな物質開発により、超伝導性を初めとして様々な性質・機能が実現されてきた。近年、新しい機能開拓への挑戦として、有機導電体とキラリティーを組み合わせることによって、キラル磁気異方性効果などの物性発現を目指した研究に注目が集まりつつある。しかしながら、これらの研究は始まったばかりで、合成された物質例もまだ少なく、いずれも導電成分である TTF を不斉炭素を持つ置換基で修飾したものや、電荷移動錯体の対イオン成分に光学活性を持たせたものに限定されている。しかも現時点では電子機能とキラリティーに関する議論に至っていない。また、本研究で目指すような、ヘリケートを用いた超分子化学的手法による有機導電体へのキラリティーの導入例はこれまでに皆無である。

2. 研究の目的

オリゴイミダゾール類は強い金属配位能を持ち、自己集合過程を経て強固な骨格を有する3重らせん型金属錯体を形成する。一方、テトラチアフルバレン (TTF) 類縁体は、その発見から約半世紀を経てなお有機導電体の研究分野の主役であり、現在も多くの新しい現象が発見されている。本研究では、これら2つを組み合わせることによって、らせん形成に基づくキラリティーと TTF が有する電子輸送能、遷移金属原子の持つ多彩な電子的・磁気的特性が一つの分子内に共存した分

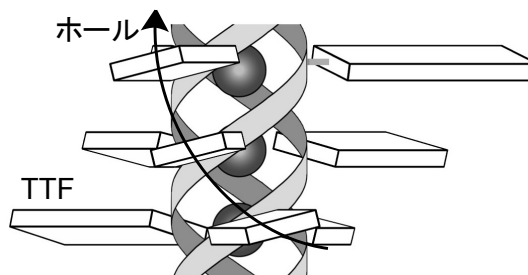


図2 3重ヘリケートによるコイル状構造の模式図

子システムの開拓を目指す。導電成分をヘリケートの周りにらせん状に集積することができれば、図2のようなナノサイズのコイルを構築できると予想される。本研究ではさらに、これを固体状態で集積化させることによって新奇な複合機能を探索・創成する。

3. 研究の方法

本研究における第一の目標は、オリゴイミダゾール類が形成するヘリケートと有機導電体の融合にある。そこで、オリゴイミダゾール類に TTF が連結した配位子を新たに分子設計した (図3)。これらの TTF 導入オリゴイミダゾールと各種遷移金属イオンを作用させてヘリケートに導く。さらに、得られた錯体中の TTF 骨格を化学的あるいは電気的酸化し、キャリアドーブを行う。得られた錯体について、結晶構造解析、分光測定、磁気測定、キャリアドーブ後の電気伝導度測定などを行い、キラリティーとの融合による物性・機能発現に関する知見を得る。以上の実験から得られた知見を元に、酸化還元特性やヘリケート周りの TTF 骨格の配列など、求める機能により最適化した分子設計を行い、次の物質開拓への道筋を作る。

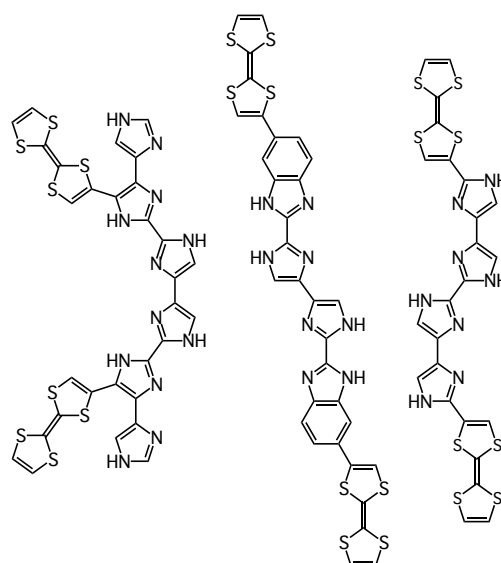
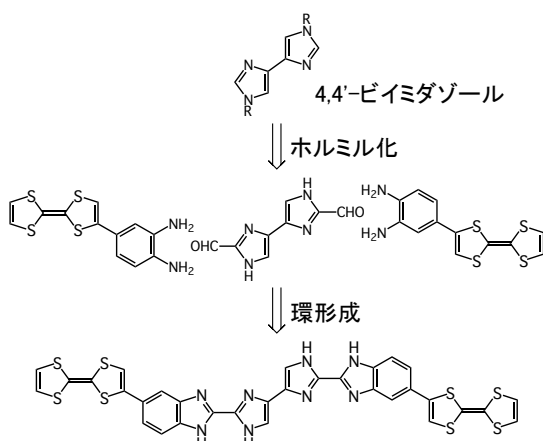


図3 本研究で設計したTTF修飾オリゴイミダゾール

4. 研究成果

らせん錯体の配位子となる、イミダゾールの四量体にベンゾ縮環を介して TTF を連結させた誘導体の合成に成功した。4,4'-ビイミダゾールを出発原料とし、ホルミル化、イミダゾール環形成を経て合成することができた（スキーム 1）。DMF 溶液中でのサイクリックボルタンメトリー測定の結果、この分子が TTF と同等の電子ドナー性を有していた。また、この分子と様々な遷移金属イオンとの錯体形成を紫外-可視吸収スペクトルを用いた滴定法によって評価し、この分子が特にニッケル(II)イオンとの間に選択的に二核三重らせん錯体を与えることを明らかにした。



スキーム1 TTF修飾クアテルイミダゾールの合成法

この二核三重らせん錯体について、TTF 骨格の化学酸化による電荷移動錯体の合成を行った。溶液中で配位子と Ni(II)イオンをモル比 3:2 で混合することで合成したらせん型錯体に、系中でヨウ素を作用させることで TTF 骨格を酸化した。固体での電子スペクトルを測定した結果、TTF のラジカルカチオン種に由来する低エネルギー領域の吸収帯が観測されたことから、TTF 骨格が酸化されて

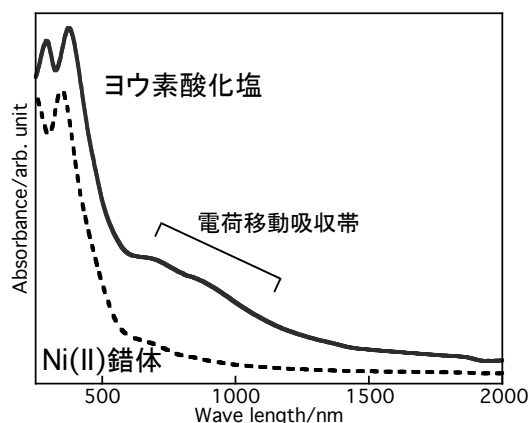


図4 TTF修飾クアテルイミダゾールのNi(II)錯体をヨウ素酸化して得られた塩の電子スペクトル

いることが示唆された（図 4）。また、透過型顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光法による元素分析の結果、この物質中にニッケル(II)イオンが含まれていることを確認し、酸化状態でも二核三重らせん構造を保っていることが示唆された。また、粉末ペレットを用いた電気伝導度測定を行ったところ、この錯体は室温伝導度 $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の導電性を示した。この結果は、TTF 連結オリゴイミダゾールを用いたらせん構造を有する電荷移動錯体の合成ならびにその機能発現を検討する上で重要な基礎的情報となる成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 11 件）

① Y. Morita, T. Murata, K. Nakasuji, “Cooperation of Hydrogen-Bond and Charge-Transfer Interactions in Molecular Complexes in the Solid State”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中（査読有）。

② T. Murata, E. Miyazaki, K. Nakasuji, Y. Morita, “Nucleobase-Functionalized 1,6-Dithiapyrene-Type Electron Donors: Supramolecular Assemblies by Complementary Hydrogen-Bonds and π -Stacks”, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5815–5822（査読有）。

③ T. Murata, Y. Umemoto, E. Miyazaki, K. Nakasuji, Y. Morita, “Modulation of Charge-Transfer Complexes Assisted by Complementary Hydrogen-Bonds of Nucleobases: TCNQ Complexes of an Uracil Substituted EDO-TTF”, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6881–6887（査読有）。

④ T. Murata, E. Miyazaki, S. Maki, Y. Umemoto, M. Ohmoto, K. Nakasuji, Y. Morita, “Development of Organic Conductors with Self-Assembled Architectures of Biomolecules: Synthesis and Crystal Structures of Nucleobase-Functionalized Tetrathiafulvalene Derivatives”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 995–1006（査読有）。

⑤ T. Murata, K. Nakasuji, Y. Morita, “Tetrathiafulvalene-Type Electron Donors Bearing Biimidazole Moieties: Multifunctional Units with Hydrogen Bonding Abilities”, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4123–4129（査読有）。

⑥ T. Hiramatsu, T. Murata, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, K. Tanaka, “Phase Transition Behavior in the Mixed Crystal of Pristine and Mono-Methyl Substituted EDO-TTF”,

Phys. Status Solidi, C **2012**, *9*, 1155–1157 (査読有).

⑦ T. Murata, E. Miyazaki, T. Yokoyama, K. Nakasuji, Y. Morita, “Intermolecular Hydrogen-Bond Networks and Physical Properties of BF_4^- and TCNQ^- Salts of Three-Fold Symmetric Tris(alkylamino)-phenalenyliums”, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 804–810 (査読有).

⑧ Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, “Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-Shell Molecules with Degenerate Frontier Orbitals”, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947–951 (査読有).

⑨ T. Murata, S. Maki, M. Ohmoto, E. Miyazaki, Y. Umemoto, K. Nakasuji, Y. Morita, “Redox-Active Tubular Frameworks with TTF: Self-Assemblies by Complementary Hydrogen-Bonds and π -Stacks of TTF-Phenyluracil”, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6880–6884 (査読有).

⑩ Y. Yakiyama, T. Murata, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, Y. Morita, “Solution-Stable Triple-Helicates of Quaterimidazole: Three-Dimensional Crystal Structures and Optical Resolution by Chiral-Column HPLC”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3438–3495 (査読有).

⑪ T. Murata, Y. Yakiyama, K. Nakasuji, Y. Morita, “Proton-Transfer Salts between an EDT-TTF Derivative Having Imidazole-ring and Anilic Acids: Multi-Dimensional Networks by Acid-Base Hydrogen-Bonds, π -Stacks and Chalcogen Atom Interactions”, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3689–3691 (査読有).

〔学会発表〕 (計 10 件)

① Y. Morita, H. Nobukuni, T. Murata, K. Sato, M. Kitagawa, T. Takui, “Seximidazole-based Trinuclear Triple-helicates for Lloyd’s Electron Spin Qubits”, 科研費 新学術領域研究「量子サイバネティクス」第 7 回総括班会議, 2012 年 6 月 21–22 日, ハイアットリージェンシー京都

② 信国浩文・村田剛志・森田 靖, “ランタノイドイオンに対するオリゴイミダゾールの錯形成挙動”, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25–28 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス

③ Y. Morita, T. Murata, “Chiral Helicates of Oligo(imidazole)s: The First Challenge for Quantum Physics from Supramolecular Chemistry”, International Symposium on

Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-7), 2012 年 1 月 29 日–2 月 2 日, オタゴ大学 (ニュージーランド)

④ 信国浩文・村田剛志・森田 靖, “イミダゾール六量体から形成される三核三重らせん錯体の合成と構造”, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21–23 日, つくば国際会議場

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機半導体を用いた赤外線センサ
発明者: 森田 靖, 村田剛志, 横山正明, 辻良太郎, 大塚岳夫, 宮里涼子
権利者: 国立大学法人大阪大学、株式会社カネカ

種類: 特許

番号: 特願 2012-035378

出願年月日: 平成 24 年 2 月 21 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 剛志 (MURATA TSUYOSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・招へい研究員

研究者番号: 40535358