

2013 年 3 月

水素結合を活用した新規キラル分子性導体の開発

物質系専攻 47-116041 橋本 千歩

指導教員：森 初果（教授）

キーワード：キラル結晶、水素結合、BEDT-TTF 誘導体、電荷移動錯体、分子性導体

【序】

近年、機能性分子性物質の分野において物質開発という観点から、単独の物性ではなく複数の物性を持ったり、それらがシナジーを起こすような物質の研究が盛んに行われている。そのためのアプローチの一つとして「キラリティの導入」が注目されている。キラリティによる旋光などの光学的性質は分子のキラル配座が作り出す電場の偏りに由来する。そのような対称性の破れを、伝導性や磁性などの複数の物性と協奏させた例として、電流磁気効果や磁気キラル異方性(MChA)などのキラルならではの特異な機能・物性が挙げられる[1]。

対称性の破れたキラル結晶の作成は自然の配列に任せるだけでなく、対称性の破れたキラル分子を構成要素として用いることで達成できる。しかし、構成要素であるキラル分子の合成および分離の困難さや、キラル反転等による光学純度の低下などの問題のため、一般的にキラル結晶の作成はラセミ体と比較して容易ではない。そのためキラル分子性導体の研究例は限られており、特に、全ての構成分子がキラルである分子性導体結晶は報告例がない。

そこで本研究では、キラル分子のみで構成されたキラル分子性導体結晶を含め、様々なキラル結晶を作成し、得られた結晶の構造や物性について系統的に比較することで、分子性導体におけるキラリティ導入が、その構造や物性にどのような影響を及ぼすのかについての新たな知見を得ることを目的とした。キラル伝導体の構成要素として、図 1 に示すような、BEDT-TTF (ET) 骨格に不斉源としてヒドロキシメチル基を二個導入した新規キラルドナー分子 **1** を用いた。分子間での水素結合を活用することで、キラル伝導体結晶の育成が促進されると期待した。

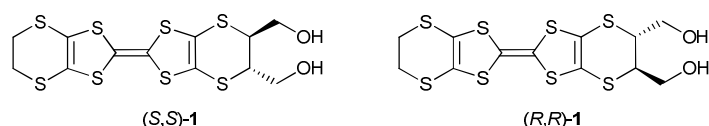


図 1 設計したドナー分子 *trans*-*vic*-bis(hydroxymethyl)-ET **1**

【実験】新規キラルドナー分子は、文献既知物であるジオール **2** [2]を出発原料として、以下の合成経路 (図 2) に従い合成した[3]。

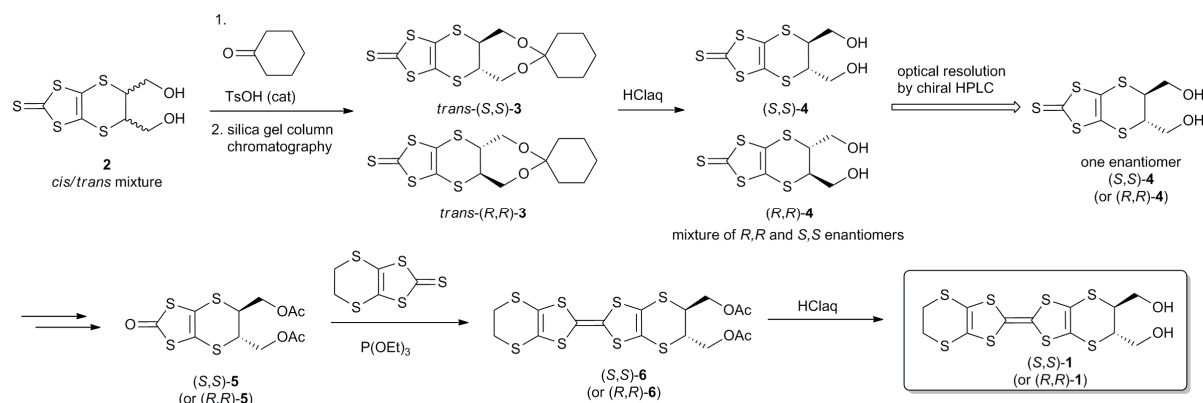


図 2 ドナー分子 **1** の合成経路

キラル分子性導体結晶は、電子アクセプターとして ClO_4^- および不斉炭素をもつカンファスルホネート（以下 **camph**）をテトラブチルアンモニウム塩に変換して[4]電解質として用いることで、定電流電解法により作成した。また構造解析は、X線回折反射装置 Mercury CCD システム（線源：Mo-K α 、 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 、18 kW）および Crystal Clear ver. 1.4.0 を用いて行った。

【結果と考察】まず、今回合成したドナー分子 **1** を用いて作成に成功し、X線構造解析を行うことができた結晶は、以下の 8 種類 (**a-h**) であった。

- a.** $\theta_{21}\text{-(rac-1)}_3\text{ClO}_4$ **b.** $\alpha'\text{-[}(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ **c.** $\alpha'\text{-[}(S,S)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$
d. $\beta\text{-(rac-1)}_2\text{(D-camph)}$ **e.** $\beta\text{-[}(R,R)\text{-1}]_2\text{(D-camph)}$ **f.** $\beta\text{-[}(R,R)\text{-1}]_2\text{(L-camph)}$
g. $\beta\text{-[}(S,S)\text{-1}]_2\text{(D-camph)}$ **h.** $\beta\text{-[}(S,S)\text{-1}]_2\text{(L-camph)}$

この中で、比較のため作成したアキラルな結晶 **a** を除き、他はすべてキラルな結晶であった。

・水素結合基の導入による結晶作成への影響

結晶 **a-h** のすべての結晶において、ドナー分子間 / ドナー-アニオン間 に複数の水素結合が生じていることが確認でき、期待通りドナー分子に導入した水素結合基が結晶の作成を助けたといえる。

・キラリティの導入による構造および物性への影響

結晶 **a** ($\theta_{21}\text{-(rac-1)}_3\text{ClO}_4$) と結晶 **b** ($\alpha'\text{-[}(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$) の配列を図 3 に示す。結晶 **a** の結晶格子は triclinic、空間群は $P1$ であり、ドナー分子の積層は θ_{21} 型であった。一方、結晶 **b** の結晶格子は monoclinic、空間群は $P2_1$ であり、ドナー分子の積層は α' 型であった。このことから、ドナー分子をラセミ体から光学活性体にするることによる結晶へのキラリティの導入が、結晶構造に大きく影響していることが、独立な分子の比からも明らかである。また、それぞれの空間群から期待される物性として、 $P1$ には特異な性質は期待されないのに対し、 $P2_1$ には焦電性が期待できることから、キラリティの導入が及ぼす構造への影響は、物性にも及ぶことがわかる。さらに、結晶 **b** と結晶 **c** の構造は鏡像関係にあり、これはそれぞれのドナー分子が鏡像関係であることを考えると、予想通りの結果であった。

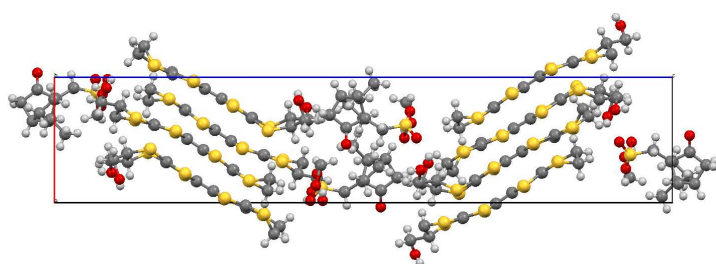


図 4 結晶 **d-h** の分子配列（図は代表して結晶 **e**）
 結晶構造全体としてあまり大きな変化は見られなかった。これはドナー分子とアニオン分子の電子的・立体的な相性により、 ClO_4^- を用いた結晶と **camph** を用いた結晶とで異なる水素結合様式

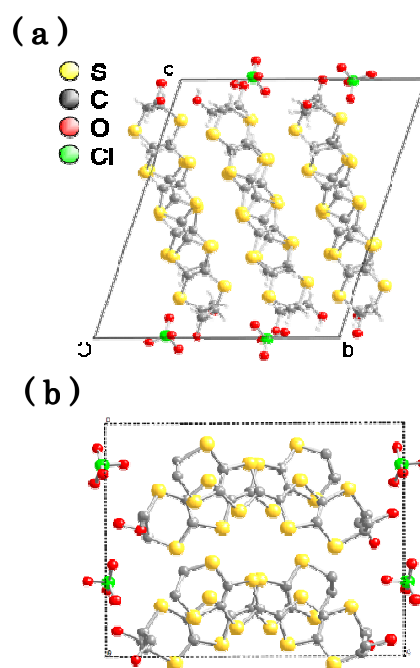


図 3 (a) 結晶 **a** の分子配列
 (b) 結晶 **b** の分子配列

一方、カンファスルホネートを電子アクセプター分子として用いた結晶 **d-h** は、キラル分子を導入することによって構造が大きく変化した結晶 **a-c** とは異なり、そのすべての結晶格子が orthorhombic、空間群が $P2_12_12_1$ 、分子の積層が β 型となっており(図 4)、

を形成したことによる。実際に異なるカウンターアニオンを用いた結晶 **a**, **e** に働く水素結合を図 5 に示すが、結晶 **a** では水素結合基が反対方向に大きく開いているのに対し、結晶 **e** では水素結合基は同じ方向に曲がっていた。このように、ドナー分子の水素結合基の立体配座の差がその配列に影響したと考えられる。

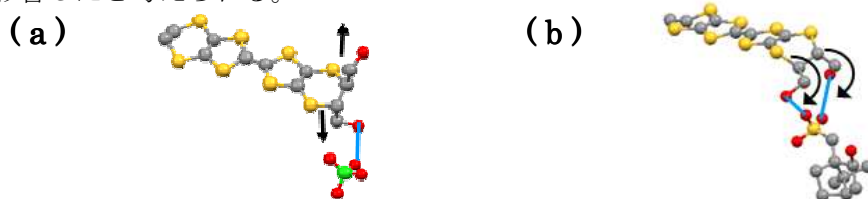


図 5 ドナー-アクセプター分子間ではたらく水素結合(水色) (a) 結晶 **a** (b) 結晶 **e**

・キラルな結晶の電気抵抗率

良質の単結晶が得られたキラル分子性導体結晶 **d**, **e** について、二端子法を用いて電気抵抗率測定を行った。結晶 **d** は室温で $3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、結晶 **e** は室温で $9.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ と、これまでに報告されている類似の分子性導体[4]と比べて 2 桁ほど小さく、大変良い伝導性を示した。

【結論と今後の展開】

本研究で設計した水素結合基をもつドナー分子は、いずれの結晶でも水素結合を形成し、良導性のキラル分子性導体を作成する上で重要な役割を果たした。興味深いことに、カウンターアニオンとして ClO_4^- とカンファスルホネートを用いた際、前者ではキラリティの導入によってドナー配列が大きく変化したが、後者では水素結合基の特異な立体配座のため、大きな立体障害とはならず、結晶全体としてドナー配列はあまり変化しなかった。その結果、ドナー配列においてキラリティの導入と水素結合様式に相関があることを明らかにすることができた。今後、様々な分子をアニオンとして用いた結晶作成を試みることで、キラリティと水素結合による結晶構造の制御についての詳細を解明できると思われる。さらに、ラセミ体ドナーとキラルアニオンを用いた際の、キラル選択的な結晶化について今後検討する予定であり、キラル分子性導体における新たな展開が期待される。

【参考文献】

[1] V. Krstic *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 11315 (2002). [2] R. J. Brown *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 3172-82 (2007). [3] S. J. Krivickas *et al.*, *Phys. Status Solidi*, **C9**, 1146 (2012). [4] M. Brezgunova *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 3926–3928 (2010).

【論文・学会発表】

1. S. J. Krivickas, C. Hashimoto, K. Takahashi, J. D. Wallis, H. Mori, *Phys. Status Solidi*, **C9**, (2012) 1146.
2. 第 5 回 分子科学討論会「新規キラル BEDT-TTF 誘導体とその錯体の合成および構造と物性」(ポスター発表)
3. 日本化学会 第 92 春季年会「キラル BEDT-TTF ジオール誘導体の合成とそのキラル錯体の構造、および物性」(ポスター発表)
4. 第 6 回 分子科学討論会「不斉炭素を有する BEDT-TTF ジオール誘導体を用いたキラル錯体の合成および性質」(ポスター発表)
5. 国際シンポジウム MDF2012「Chiral Charge-transfer Salts based upon New BEDT-TTF Derivatives having Hydrogen-bonding Functional Groups」(ポスター発表)