

1) 新規  $\pi$  拡張イミダゾール類の合成とそれらを用いた水素結合型電荷移動錯体の開発

2,2'-ビイミダゾール (2,2'-H<sub>2</sub>Bim) は TTF など多段階酸化還元型化合物と類似した構造を有する電子活性化化合物であり、さらに下図に示すようなプロトン移動を伴った 5 つの酸化還元状態を有している (図 1)。このことに着目して 2,2'-H<sub>2</sub>Bim 及びその誘導体を用いた電荷移動錯体の研究が行われている (参考文献の一例: Akutagawa, T; Saito, G.; Kusunoki, M; Sakaguchi, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996, 69, 2487-2511)。本研究ではこのようなイミダゾール基に着目し、イミダゾールを基本骨格とする新規電子ドナー分子及びその

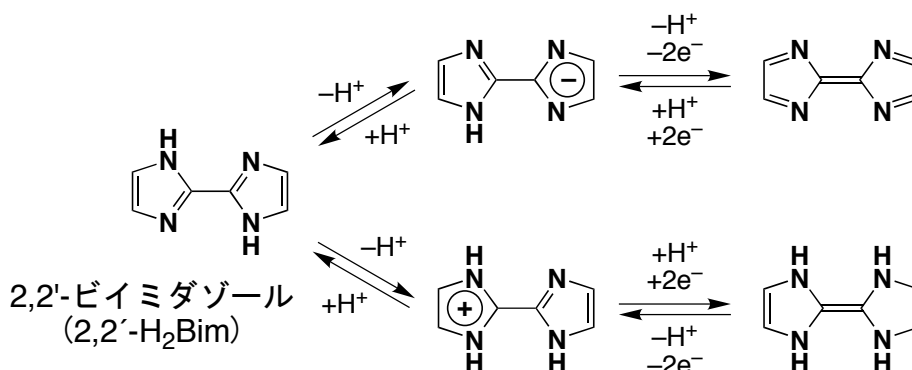
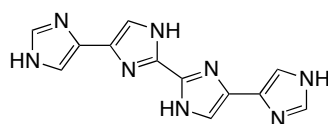
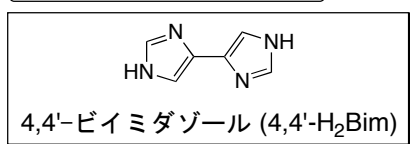


図1. 2,2'-H<sub>2</sub>Bimのプロトン移動を伴った酸化還元状態

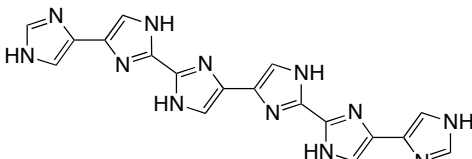
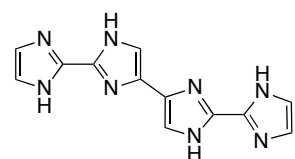
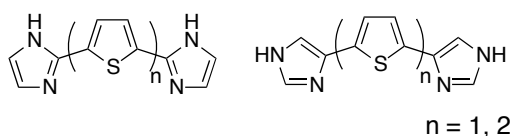
水素結合型電荷移動錯体を合成し、新しい機能・構造・物性を探索することを目的としている。

我々はイミダゾールが直接環集合、あるいはヘテロ環などの  $\pi$  電子系を介して連結した新規  $\pi$  拡張オリゴイミダゾール類を分子設計した (図 2)。イミダゾールを  $\pi$  電子系で連結することにより多段階酸化還元能を付与することが可能となることから、オリゴイミダゾール類は新しい有機導電体の構成成分として有用であると考える。さらに、オリゴイミダゾール類はそのプロトン化状態やコンホメーションに依存した多様な水素結合様式を形成することが可能であり、これに基づいて高度に集積化した多次元なネットワークを構築することが期待される。電荷移動錯体に水素結合相互作用を導入することにより、分子配列の制御や分子間相互作用の多次元化が可能となり、Peierls 転移を阻害することによる、安定な金属状態の形成や構造制御に基づく物性の発現が期待される。さらに、イミダゾールは高いプロトンの授受能を有していることから、電荷移動相互作用とイミダゾール基のプロトン移動が連動することによるプロトン-電子連動系の実現に期待がもたれる。

オリゴイミダゾール類



ビス(イミダゾリル)チオフェン



置換基導入型4,4'-ビイミダゾール

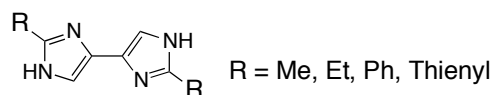


図2. 本研究で分子設計した  $\pi$  拡張オリゴイミダゾール類

イミダゾールを用いた合成においては、その N-H 部分を保護する必要があるために反応の選択性が限られてしまうことや、窒素原子が金属原子に配位するために金属触媒を用いた反応を阻害してしまうことが原因で、各種合成が困難である。そのために 3 つ以上のイミダゾールが環集合した化合物は未知であり、またその他の  $\pi$  拡張イミダゾール類を用いた物性研究はほとんど行われていなかった。新規  $\pi$  拡張イミダゾール類の合成及びそれらを電子ドナーとして用いた研究はプロトン移動と電子移動との連動性、新しい有機導電体の開発という観点からだけでなく、有機合成といった観点からも非常に興味深い。

これまでに我々は、2,2'-H<sub>2</sub>Bim の等電子異性体である 4,4'-ビイミダゾール (4,4'-H<sub>2</sub>Bim) や、イミダゾールを直接環集合化したクアテルイミダゾール、セキシイミダゾールの合成を行った [1,2]。その中で、4,4'-H<sub>2</sub>Bim において、そのプロトン化状態やコンホメーションに応じて変化する水素結合様式を活用して、多様な水素結合ネットワークを構築することに成功した (図 3) [2,3]。さらに、このような水素結合様式の変化が、電荷移動錯体中において分子配列を制御することによって、物性に顕著に影響していることを見出した

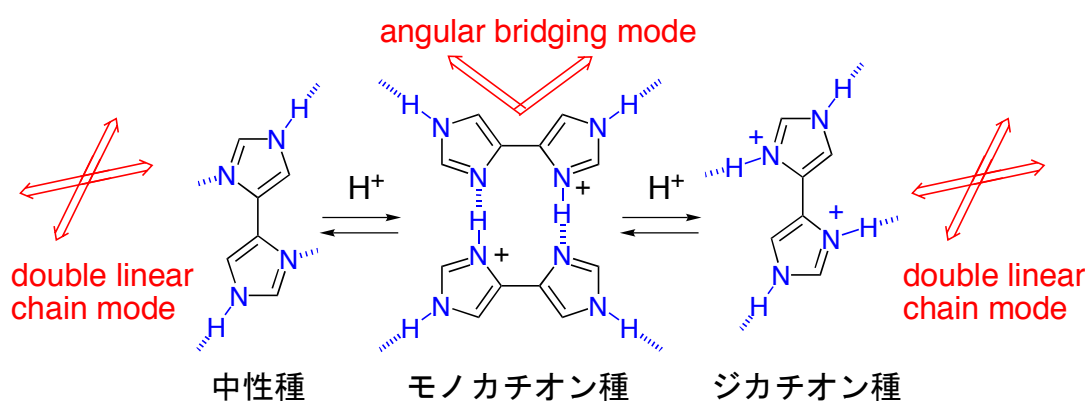


図3. 4,4'-H<sub>2</sub>Bimのプロトン化状態に依存した水素結合様式の変化

[3]。例えば、4,4'-H<sub>2</sub>Bim の電荷移動錯体中では、伝導経路となる TCNQ カラムの積層様式が水素結合様式に応じて変化する。ゆがみのあるカラム構造を有するモノカチオン種の錯体では低伝導性 ( $\sigma_{rt} = \sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ )、より均一なカラム構造を有するジカチオン種の錯体は高伝導性 ( $\sigma_{rt} = \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ) というように、電気伝導度に 10<sup>3</sup> オーダーの違いを与えた (図 4)。

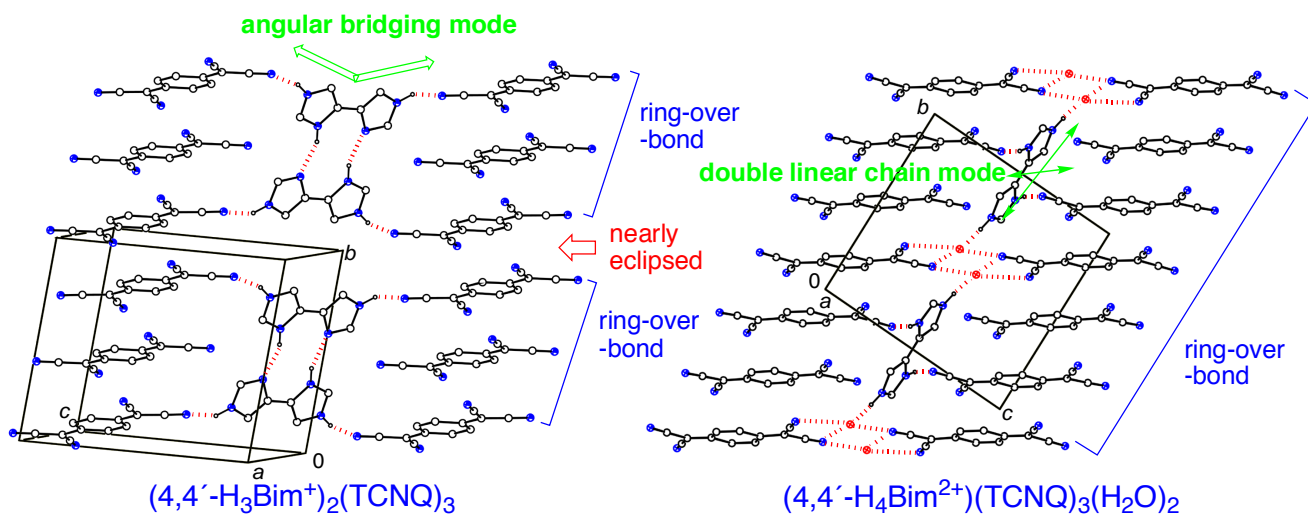


図4. 4,4'-H<sub>2</sub>Bimのモノカチオン種 (左) 及びジカチオン種 (右) のTCNQ錯体の結晶構造

## References

1. Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, S.; Tadokoro, M.; Nakasuji, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 83–88.
2. Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, S.; Tadokoro, M.; Ichimura, A.; Nakasuji, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2598–2600.
3. Morita, Y.; Murata, T.; Fukui, K.; Yamada, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kitagawa, H.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2739–2744.

さらに我々は、4,4'-H<sub>2</sub>Bim に電子供与性置換基を導入した誘導体やチオフェン環を介して連結したビス(イミダゾリル)チオフェンの合成を行い、その水素結合ネットワークや電荷移動錯体の性質について研究を行った [4,5]。これらにおいては、置換基の立体障害やチオフェン環架橋を導入したことによって、その水素結合ネットワークの多様性をさらに増し、様々な興味深い集積構造を構築することに成功している (図 5)。また、ビス(イミダゾリル)チオフェンは、TCNQ との間いくつかの比較的高い導電性を示す電荷移動錯体を形成し

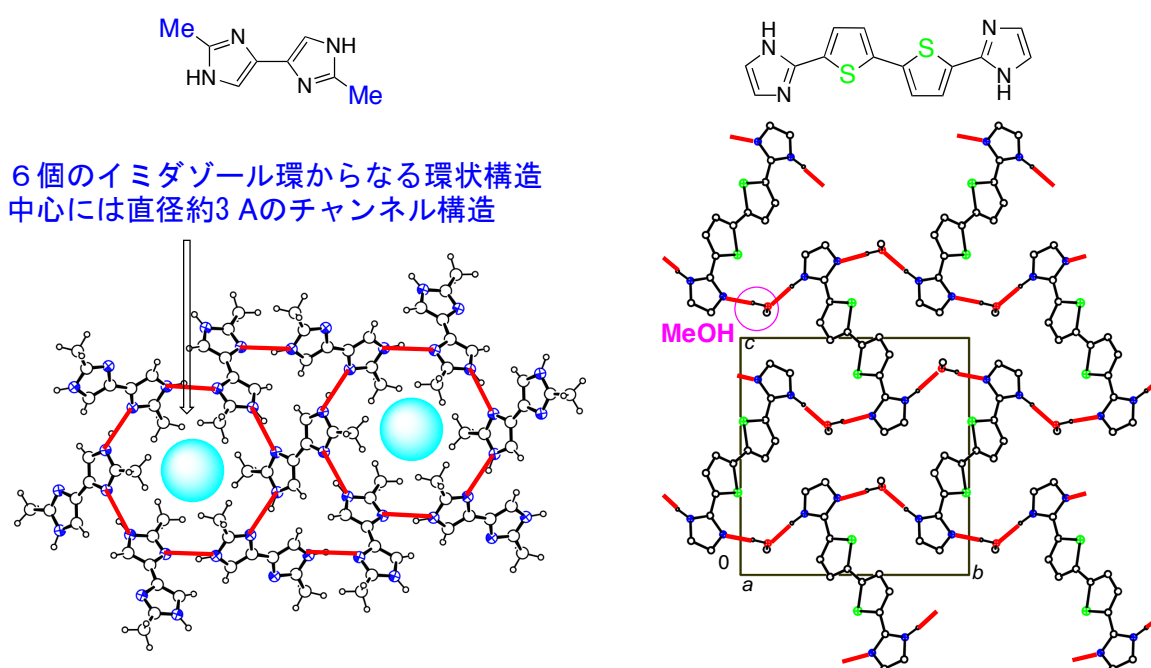


図5. 置換基導入型4,4'-ビイミダゾール(メチル体)の結晶構造(左)とビス(イミダゾリル)チオフェンの結晶構造(右)

た [5]。

## References

4. Murata, T.; Morita, Y.; Nishimura, Y.; Nakasuji, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2625–2631.
5. Murata, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6056–6063.

## 2) 新規π拡張オリゴイミダゾール類を用いた集積型金属錯体の構築

2,2'-H<sub>2</sub>Bim は分子間水素結合能を有するキレート型配位子であり、我々の研究グループではそのモノアニオン種を用いた様々な水素結合ネットワークを有する集積型金属錯体の構築に成功している (参考文献の一例: Tadokoro, M.; Nakasuji, K. *Coord. Chem. Rev.* 2000, *198*, 205–218.)。例えば下図のように2,2'-H<sub>2</sub>Bim では2つの水素結合部位は同じ方向に伸びている (complementary mode and bifurcated mode) が、

イミダゾール環の結合位置の異なる 4,4'-H<sub>2</sub>Bim では水素結合部位や金属配位部位はそれぞれ異なる方向を向いており (angular bridging mode)、金属錯体の配位子として用いた際に 2,2'-H<sub>2</sub>Bim のそれとは異なる水素結合ネットワークを形成すると期待される (図 6)。この様に、イミダゾールを多数連結させた化合物は多様な水素結合や配位結合様式が期待でき、水素結合ネットワークの構築や物性の発現という観点から興味深い。さらに、イミダゾールのプロトン移動を用いて金属原子の電子状態をコントロールすることにより、様々な動的な物性の発現が期待できる。我々はこの様な観点に基づき、 $\pi$  拡張オリゴイミダゾール類を用いた集積型金属錯体の構築を行っている。

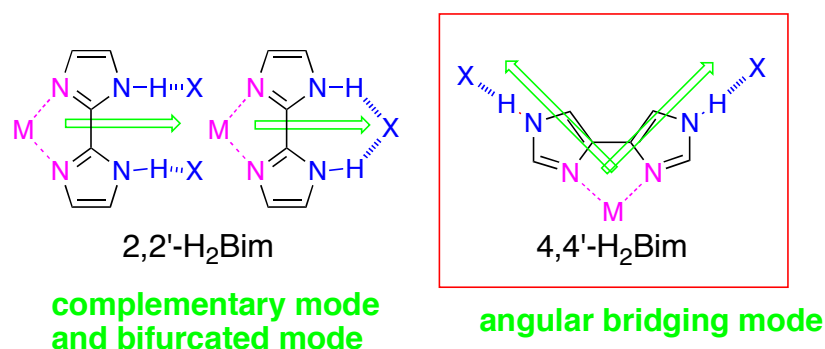


図6. 2,2'-及び4,4'-H<sub>2</sub>Bimの金属錯体における水素結合様式

現在までに、4,4'-H<sub>2</sub>Bim の中性種及びモノアニオン種を配位子として用いた金属錯体の合成を行い、それらが構築する水素結合ネットワークを明らかにした [6]。これらはいずれも angular bridging mode の水素結合を形成し、それぞれアニオンや溶媒分子を介してテープ状の一次元水素結合鎖や三次元的な水素結合ネットワークを構築していた (図 7)。現在、より多くのイミダゾールを連結したクアテルイミダゾールやセキシイミダゾールを用いた金属錯体の構築について研究を進めている。

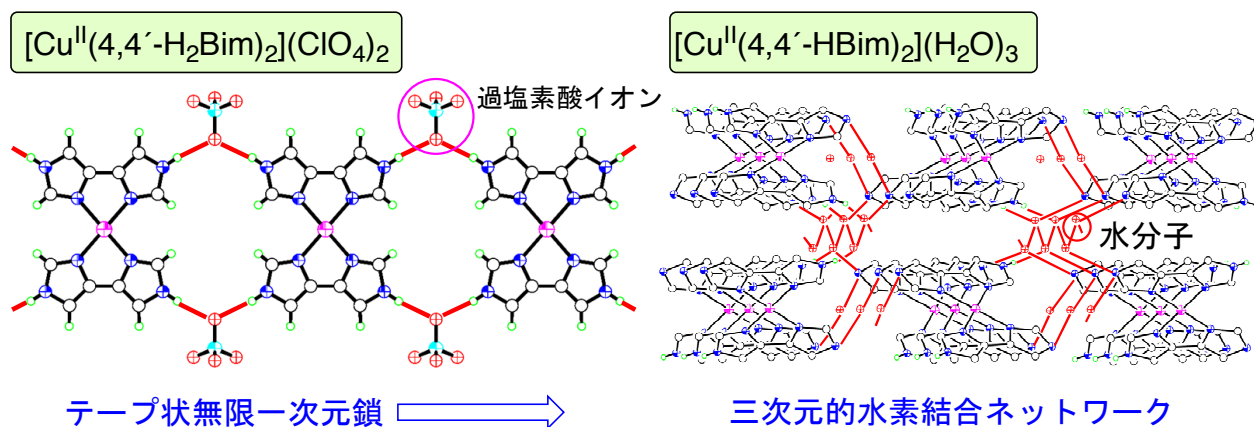


図7. 4,4'-ビイミダゾールの中性種 (左) 及びモノアニオン種 (右) の銅(II)錯体の水素結合ネットワーク

#### References

6. Morita, Y.; Murata, T.; Fukui, K.; Tadokoro, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 188–189.

#### 3) $\pi$ 拡張大環状オリゴイミダゾールの構築

$\pi$  拡張オリゴイミダゾール類の分子設計の最終目標は下に示す大環状化合物である (図 8)。  $\pi$  拡張大環状化合物は無限長ポリマーの理想的なモデル化合物となるものであり、また環状に拡張された  $\pi$  電子系による特徴的な物性を示すことから、分子デバイス等を目指した研究が行われている。特にポルフィリンやフタロシアニン誘導体は環の中心に様々な金属原子を取り込めることから、多くの金属錯体が合成されその物性が明らかになっている。イミダゾールを基本骨格とする大環状化合物においては、その環状構造の外側と内側の両方に水素結合部位や金属配位部位が存在することから、環内への金属原子や分子の選択的な取り込みや、超分子構造の構築に興味を持たれる。例えば、8 つのイミダゾールからなる大環状オクチイミダゾールは、水素結合と金属原子への配位結合によって自己集積化した場合に、平面型配座においては二次元シート構造を、ベルト状配座においてはナノチューブ構造を構築しうると考えられる (図 8)。完全共役型の大環状化合物でこのような超構造を有するものは例がなく、電導性や磁性等の物性を基盤としたナノテクノロジーへの応用に興味を持たれる。また、圧力や温度、pH 等の外部環境の変化によってプロトンの付加/解離状態や金属原子への配位様式が変化することや、環内でのゲスト分子の取り込み/放出を起こすことによりそのコンホメーションや超構造が変化することが期待され、動的な物性の発現にも興味を持たれる。

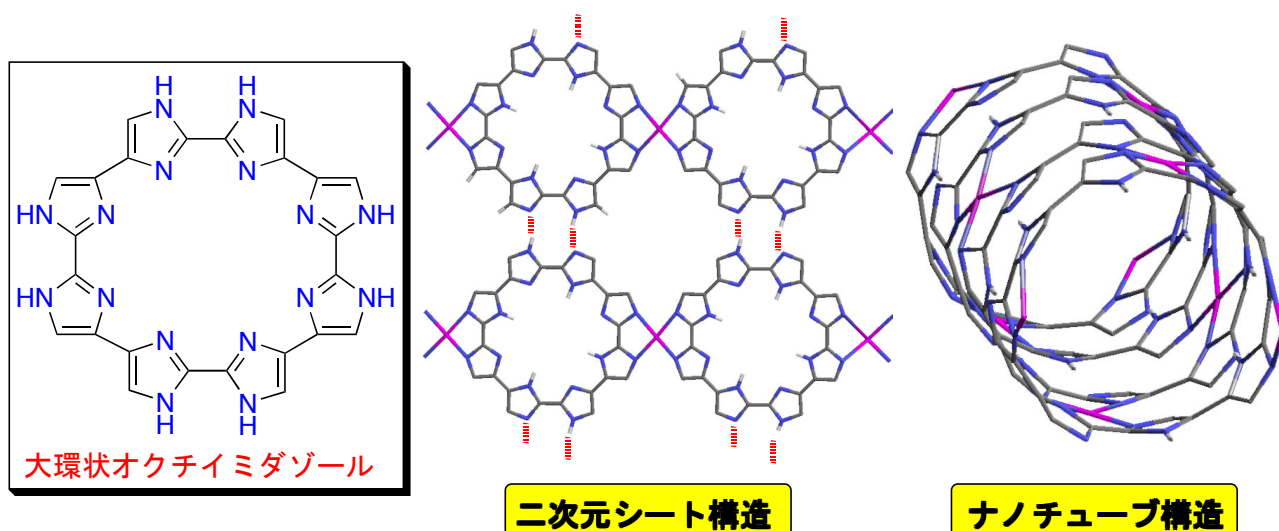


図8. 大環状オクチイミダゾールの分子構造及びそれが水素結合や配位結合で自己集積化することにより形成すると期待される超分子構造のモデル

#### 4) TTF-イミダゾール類の水素結合に基づいた新規な有機導電体の開発

本研究では、有機導電体の開発において盛んに研究が行われているテトラチアフルバレン (TTF) にイミダゾール基を導入した、TTF-イミダゾール類の設計・合成についても研究を行っている (図 9) [7,8]。これらにおいては、電荷移動錯体中における分子間水素結合による分子配列の制御・分子間相互作用の多次元化が期待される。さらに、ドナー・アクセプター間に水素結合を形成することによる、水素結合の電子的な効果の発現といった観点からも興味を持たれる。また、TTF 骨格での電子移動とイミダゾール骨格でのプロトン移動が連動することによって、プロトン-電子連動系の実現も期待される。

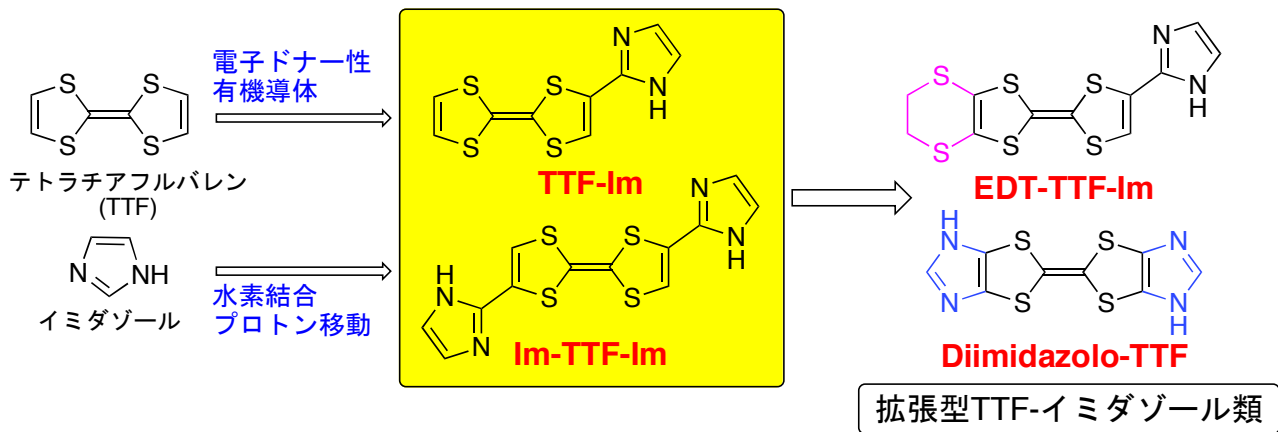


図9. TTF-イミダゾール類の分子構造

現在までに、TTF-Im の *p*-クロラニル錯体において、1) 分子配列の制御というこれまで提案されてきた働きに加えて、2) D-A-D 三量体形成による組成比の制御、3) 水素結合によるアクセプター分子の電子受容性の向上、によって各成分のイオン化度を制御するという、電荷移動錯体中における水素結合の電子的な効果を初めて見出した (図 10)。この結果、TTF-Im-*p*-クロラニル錯体は強固な水素結合ネットワークを有する TTF 誘導体からなる純有機電荷移動錯体としては初めて金属的な性質を発現した [8]。また、現在拡張型 TTF とイミダゾールからなる電子ドナー分子についても、その合成や電荷移動錯体の物性について研究を進めている [9]。

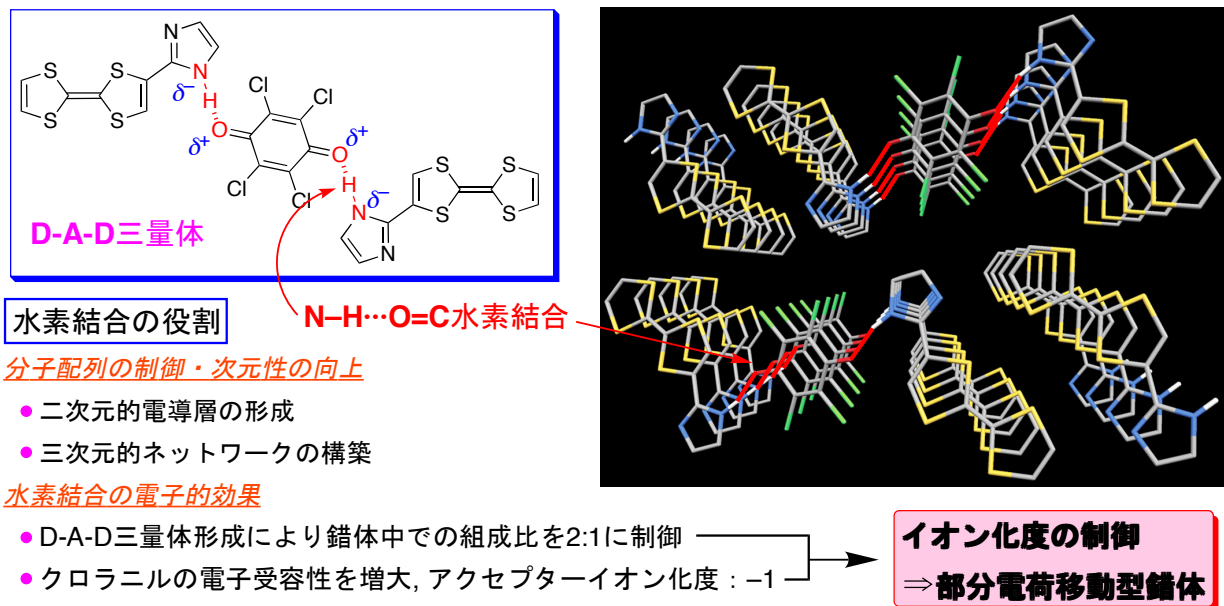


図10. TTF-Im-*p*-クロラニル錯体におけるD-A-D三量体の形成とその結晶構造

#### References

- Morita, Y.; Murata, T.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Synth. Met.* **2003**, 135–136, 579–580.
- Murata, T.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Maesato, M.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6343–6346.
- Murata, T.; Morita, Y.; Nishimura, Y.; Yakiyama, Y.; Nakasuji, K. In *Multifunctional Conducting Molecular Materials*; Saito, G., Wudl, F., Haddon, R. C., Tanigaki, K., Enoki, T., Katz, H. E., Eds.; Royal Society of Chemistry: London, in press.