

2種類の電荷移動錯体カラムを含む有機結晶を簡単に作製

自発集積機能分子システムの設計

分子の自発的な組織化による機能材料の構築は、省エネルギーで精度の高い分子配列を有する材料を実現できる方法として期待が高まっている。当研究部門機能分子化学グループではこれまで液晶や有機ナノファイバーなどを用いて研究を展開してきた。分子が組織化する駆動力としてはファン・デル・ワールス力や水素結合などのあらゆる分子間力が利用できるが、近年、電荷移動相互作用が結合の方向を予測できる力として注目されている。また、電荷移動相互作用は電荷移動吸収を生じるなど光・電子特性の点からも興味深い。

我々は、電荷移動相互作用と静電的相互作用を組み合わせることで、より複雑で高度な分子組織体が構築できるのではないかと考え、電子アクセプターイオンペアと電子ドナーとの複合結晶の合成を検討した。その結果、二種の電荷移動錯体のカラムが直交して存在する有機結晶など興味深い物質群を構築することに成功した。

図1～3に得られた有機結晶(a)～(c)の構造を示す。それぞれ、電子アクセプターとなりうる2,6-または2,7-または1,5-アントラキノンジスルホン酸(1a～1c)(図中黒色)とジメチルピオロゲン(2)(図中黄色)および電子ドナーとして

働くヒドロキノン(3)(図中赤色)を含んでいる。いずれも1のアルカリ金属塩、2の塩化物と3を水中で混合するだけで得られる。析出してくる結晶には、アルカリ金属イオンや塩素イオンは含まれていない。1aを含む結晶(a)では、図中、上下の方向に2と3の、左右の方向に1aと3の交互型電荷移動錯体のカラムが存在している。これらのカラムはそれぞれ456nmと462nmに極大を有する、異なる二つの電荷移動吸収を示すことが偏光吸収スペクトルの測定から明らかとなった。一方、1bを含む結晶(b)では2と3からなる電荷移動錯体のカラムとは別に2と1bが1:2の比で積み重なったカラムが存在している。また、1cを含む結晶(c)では2と3が1:2の比で電荷移動錯体を形成し、1cはそのカラムを仕切るように π 平面を直交させて存在する。

このように電荷移動および静電的な相互作用を同時に利用することで三種の芳香族ユニットを一つの結晶中に存在せしめ、また、スルホン酸基の位置を変化させることで様々な電荷移動錯体の形態が生まれた。得られる有機結晶の分子配列を完全に予測することは現在のところ困難であるが機能材料創成の新しい方法になると考える。

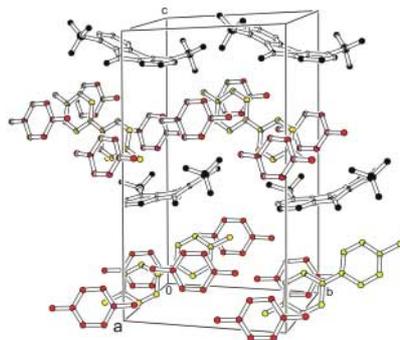
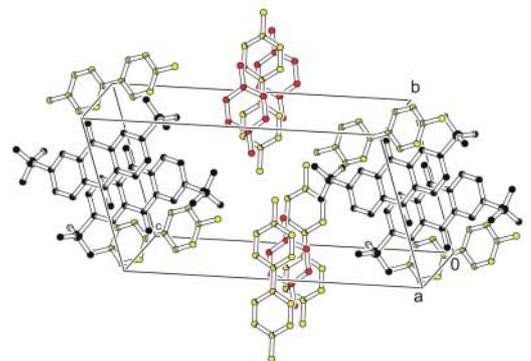
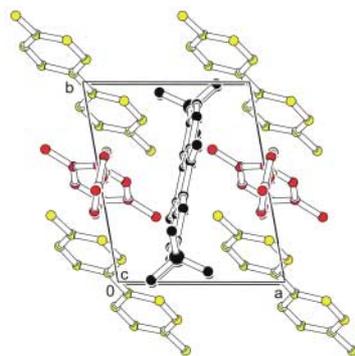


図1 (左上)
X線結晶構造解析によって決定された結晶(a)の構造

図2 (右上)
X線結晶構造解析によって決定された結晶(b)の構造

図3 (左下)
X線結晶構造解析によって決定された結晶(c)の構造



たまおきのぶゆき
玉置信之
n.tamaoki@aist.go.jp
物質プロセス研究部門

関連情報

- 共著者：木戸脇匡俊 (物質プロセス研究部門)。
- M. Kidowaki and N. Tamaoki, Chem. Commun., 2003, 290-291.
- 特願：2002-061685