

## 4P033

### 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

(東大物性研<sup>1</sup>, 神戸大院理<sup>2</sup>, ノッティンガム大<sup>3</sup>) クリヴィカス サラ<sup>1</sup>, ○橋本 千歩<sup>1</sup>,  
市川 敦<sup>1</sup>, 高橋 一志<sup>2</sup>, 木俣 基<sup>1</sup>, 田島 裕之<sup>1</sup>, ウォリス ジョン<sup>3</sup>, 森 初果<sup>1</sup>

#### 【序】

近年、有機伝導体研究において対称中心、鏡面および映進面をもたない不斉結晶について、その多様な物性への期待から研究が盛んに行われている。例えば「光学的現象 (旋光性、第二次高調波 SHG、ファラデー、カー効果、磁気円二色性)」「磁氣的現象 (弱強磁性)」「電氣的現象 (焦電性、ピエゾ効果、強誘電性、電流磁気効果)」などである。[1]特にキラル(光学活性)分子が構成成分となる分子性結晶ではその回映軸をもたない性質上、分子配列に関わらず不斉結晶を与えることができる。そこで、今回は Fig.1 に示すキラル BEDT-TTF 誘導体の合成およびその錯体の作製を行い、結晶構造などを調べたので報告する。

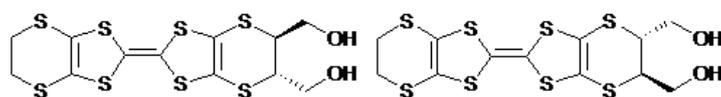
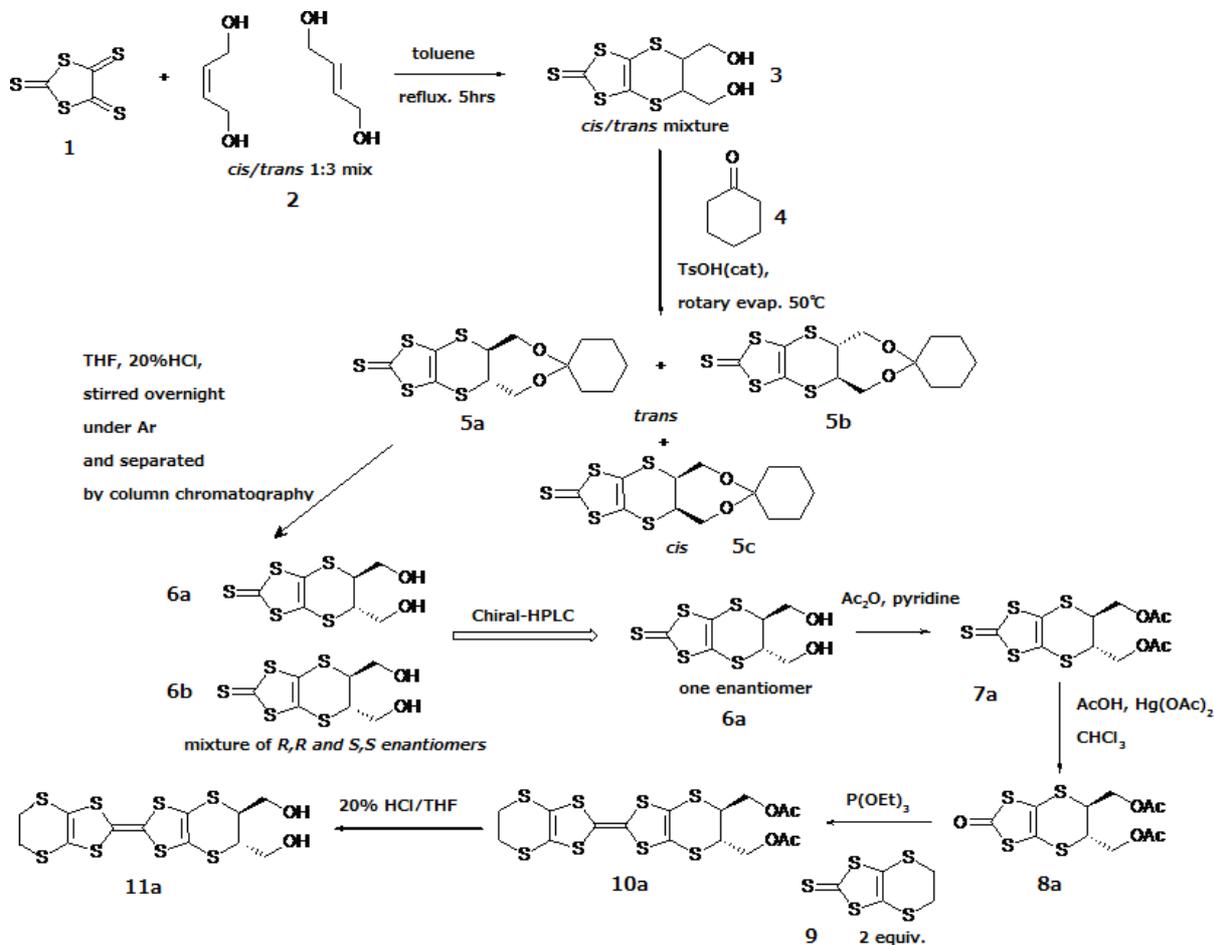


Fig.1 *trans-vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET の構造式

#### 【キラル分子の合成】

まず、以下に本実験で行った合成経路を示す。



Scheme1 11a の合成経路

Scheme1 に示すように、**1,2** を反応させて **3** にした後、**4** を用いてヒドロキシル基を保護した。その後カラムクロマトグラフィーを用いて *trans* 体 **5a,5b** のみを抽出し、20%塩酸を用いてジオール **6a,6b** に戻した。さらにキラル HPLC にかけて(*S,S*)体 **6a** と(*R,R*)体 **6b** の分離を行った。Scheme1 では以後(*S,S*)体 **6a** についての反応を示してある。こうして得られたエナンチオピュアなジオールのヒドロキシル基をアセチル基で保護して **7a** とした。**7a,7b** が確かに光学活性な *S,S*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET と *R,R*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET であることを、CD スペクトル(Fig.2) と、エステル化した **7a** の X 線構造解析により明らかにした。さらに酢酸水銀を用いてチオン体をケトン体 **8a** にした。その後 **9** とクロスカップリング反応を行い、最後に 20%塩酸を用いて保護基を外し、エナンチオピュアな *trans*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET を得ることに成功した。[2]

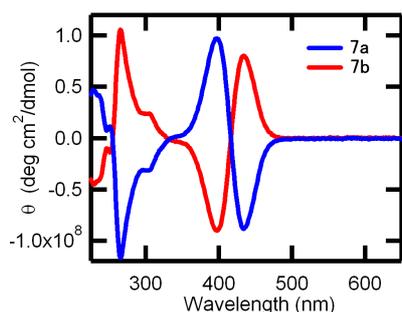


Fig.2 **7a** と **7b** の CD スペクトル



Fig.3 **7a** を安息香酸でエステル化した分子の構造

#### 【結晶構造】

まず今回は、ドナー *rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET (7mg) と、電解質 TBA · ClO<sub>4</sub> (22mg) 存在下、ジクロロメタン中、0.5 μA で 4 日間電解して濃茶色板状結晶を得た。得られた結晶 [*rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET]<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> の結晶構造を Fig.4 に示す。[3]結晶学的に独立な分子はドナー 3 分子とアニオン 1 分子であった。またドナー分子中 2 分子は(*S,S*)体(赤色)で 1 分子は(*R,R*)体(青色)のラセミ結晶であることが明らかとなった。ドナー配列は α 類似型であり、Fig.4 に示すように(i)(ii)カラムは電荷が分離しているが、(iii)は均一な電荷 +0.29 を有していることがわかった。今後はエナンチオピュアなドナーとアニオンを用いて電荷移動錯体を作成する予定である。

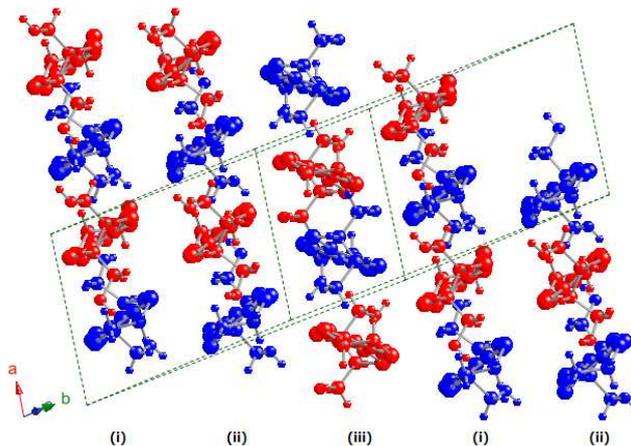


Fig.4 [*rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET]<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> のドナー配列

#### 【参考文献】

[1] N. Aavari and J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* (2009) 4061.

[2] R. J. Brown, A. C. Brooks, J. Griffiths, B. Vital, P. Day and J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.* (2009) **5** 3172-3182.

[3] 結晶学的データ: triclinic, P1,  $a = 8.653 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.321 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.294 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 70.334^\circ$ ,  $\beta = 80.611^\circ$ ,  $\gamma = 81.454^\circ$ ,  $V = 2673.0 \text{ \AA}^3$ , R; R<sub>w</sub> = 0.0787; 0.1858, GOF = 1.630.