

## 自己評価報告書

平成23年 5月 9日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20110006

研究課題名（和文） 新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発

研究課題名（英文） Development of Intramolecular Degrees of Freedom  
for New Functional Materials

研究代表者

矢持 秀起 (YAMOCHI HIDEKI)

京都大学・低温物質科学研究センター・教授

研究者番号：20182660

研究分野：合成有機物理化学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子性固体、相転移、外場応答、多重不安定性、多段階酸化還元、光機能性

## 1. 研究計画の概要

分子自由度を用いた物質開拓において、分子の内部構造自由度に着目した設計を行う。分子性凝縮系の電子物性を支配する共役電子系の形状、大きさ、更に、共役系を構成するヘテロ原子の種類と共役系内での位置を自在に設計し、実際に物質を合成し、新規な電子物性の発現を目指す。

設計指針の第1として、比較的小さな $\pi$ 電子共役系を持つ導電性成分分子の錯体を開拓する。分子サイズが小さい場合、強い電子-格子(分子振動)相互作用や電子-電子相互作用のみならず、相転移に伴う際立った分子変形や外場変化に対する巨大応答も期待される。第2の設計指針として、20個程度のpz軌道からなる比較的大きな $\pi$ 電子共役系を用いて、超伝導体や、新規な共役系を持つ導電性成分分子の開拓を行う。また、第3の指針として、導電性を担う $\pi$ 電子系に加え光応答性部位を同一分子内に導入し、電子物性の光制御を試みる。さらに第4の指針として、 $\pi$ 電子共役系の幾何学的な構造を制御する事により、安定な開殻中性種を構築する事を試みる。

得られた機能性物質を領域内外に提供するのみならず、構造と基本物性を明らかにし、その情報の共有・提供を行う。

## 2. 研究の進捗状況

(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>はPeierls、陰イオンの秩序-無秩序、電荷秩序化の3機構が同時に働く金属-絶縁体(MI)転移を起こす事が知られている。この多重不安定性の本質を理解するため、同形構造を持つAsF<sub>6</sub>、及び、SbF<sub>6</sub>錯体を作製しその転移挙動を検討した。更にEDO-TTFの一部を、この分子にメチル基をひとつ

導入したMeEDO-TTFで置換したPF<sub>6</sub>錯体を単結晶として得る事に成功した。組成を調整する事により、MI転移は起こすが電荷秩序化不安定性を失った混晶を作製し得る事が判った。また、MeEDO-TTFのみを導電性成分として含む錯体も開拓し、温度変化に対して、時間的な揺らぎの大きさが異なる2種類の電荷秩序状態間を転移する錯体も得た。

より大きな $\pi$ 電子共役系化合物として4個の1,3-ジカルコゲノール環を持つBDT-TTFの新規誘導体を合成し、その錯体を系統的に作製した。錯体中での分子配列に及ぼす置換基の効果を明らかにした。また、分子内での電荷秩序化が強く示唆される錯体を開拓した。並行して、TTF骨格の中央のエチレン部分をブタジエンに置換した拡張型TTFも検討し、温度変化に対して3種類の結晶構造を取る導電性錯体等を得た。更に大きな $\pi$ 電子共役系も検討し、2次元的な電子状態を持ち、かつ、低温まで金属状態を保つ初めてのC<sub>60</sub>錯体を開拓した。

蛍光性化合物であるベンゾチアゾールを置換基として組込んだ新規TTF誘導体を開拓し、それらの薄膜、及び、単結晶試料について、導電性に光応答性がある事を検証した。更に、色素増感太陽電池の色素として働く誘導体も見出した。

6個のベンゼン環を正三角形に配置した分子構造に3個のカルボニル基を導入したトリオキソトリアンギュレンを基本骨格として、アルキル基やハロゲン原子を導入した大気中で安定に取り扱える開殻中性分子の合成に成功した。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

研究計画の概要に記した4指針に基づく物質開拓が順調に進んでおり、研究代表者・分担者間のみならず、本新学術領域公募研究課題担当者や領域外研究者との試料や情報の交換も円滑に行われて来た。

比較的小さな $\pi$ 電子共役系化合物を対象とする研究においては、光誘起相転移物質としても重要視されている(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の持つ多重不安定性の内、電荷秩序化不安定性がドナー・陰イオン間の静電相互作用に強く関連していることが混晶の検討から明らかにされた。より大きな $\pi$ 電子共役系を持つ化合物については、例えばBDT-TTP誘導体の研究から従来ほとんど考慮されて来なかった分子内電荷秩序化状態を強く意識させる錯体が得られた。今後、分子性物質の物性を理解し、更に、設計するために重要な知見が得られたと考えている。光応答性導電性物質の開拓においては、当初予定を超える太陽電池への応用を検討する事が出来、開殻中性分子の開拓においても新たな化合物を合成し将来のスピノ科学の研究対象物質を提供出来た。

以上、当初予定を超えて進展した研究項目もあり、本研究の現状は、順調、或いは、それをを超える達成度にあると自己評価する。

#### 4. 今後の研究の推進方策

研究代表者・分担者間での分担と連携を円滑に保ち、冒頭に記した4指針に沿った物質開拓を継続し、外場応答型機能性分子性物質の開拓指針導出を試みる。

開拓すべき具体的な分子・物質としては、第1の指針についてはEDO-TTFに対する最小の化学修飾と考えられる重水素置換を行った錯体を作製し、その構造と物性を検討する。また、電子吸引基であるハロゲンを導入したEDO-TTF誘導体の検討を行うとともに、これを組込んだ(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>との混晶を作製する。多重不安定性に対する、イオン化ポテンシャルが有意に異なる導電性成分を混入した効果を検討する。また、既に検討を開始しているチアピラニリデン骨格を含む比較的小さな $\pi$ 電子共役系を用いた新規な導電性物質の開拓を継続し、それらの構造・基本物性の検討を行う。第2の指針については、BDT-TTP誘導体と共に、1,3-ジカルコゲノール環がひとつ少ない、中間的な大きさの $\pi$ 電子共役系を持つ化合物の検討も行う。第3、第4の指針に沿った物質開拓においては、研究計画の概要に記した方針に加え、遷移金属イオンを導入する事により、新たな構造の構築と物性の発現を目指す。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計54件)

1. Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, "Synthetic Organic-spin Chemistry for Structurally Well-defined Open-shell Graphene Fragments", *Nature Chem.* (査読有) **3** (2011) 197-204
2. K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara, T. Nakamura, "Photoinduced Triplet States of Photoconductive TTF Derivatives Including a Fluorescent Group", *Chem. Lett.* (査読有) **40** (2011) 292-294
3. T. Murata, X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, G. Saito, K. Tanaka, "Tuning of Multi-instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)<sub>1-x</sub>(MeEDO-TTF)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>", *Chem. Mater.* (査読有) **22** (2010) 3121-3132
4. Y. Nakano, Y. Misaki, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Yamochi, "Charge disproportionation in a semiconducting  $\theta$ -type salt of BTM-TTP", *Physica B* (査読有) **405** (2010) S198-S201
5. M. Yasuda, E. Fujiwara, S. Aonuma, H. Fujiwara, T. Sugimoto, T. Nakayashiki, K. Tanaka, K. Takahashi, H. Kobayashi, Y. Misaki, "Structures and Electrical Properties of (BTM-TS-TTP)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (査読有) **84** (2011) 79-81

[学会発表] (計250件)

1. X.F. Shao, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, K. Tanaka, "The First  $\kappa$ -type Complexes of EDO-TTF and MeSEDO-TTF", *The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010)*, July 4-9, 2010 Kyoto, Japan

[図書] (計2件)

1. Y. Morita, S. Nishida, Wiley-Blackwell, Ltd. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* (R. Hick 編), 2010年, 総頁数65

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 有機半導体素子

発明者: 森田 靖

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: PCT/JP2009/006360

出願年月日: 平成21年11月25日

国内外の別: 外国

[その他]

下記ホームページにて成果を紹介している。  
<http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/index.html#mdf>