

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19350073

研究課題名（和文）屈曲構造の $\pi$ ドナーを用いる新規な機能性分子物質の開発研究課題名（英文）Development on New Functional Molecular Materials Based on  $\pi$  Donors with a Bent Structure

研究代表者

杉本 豊成 (SUGIMOTO TOYONARI)

大阪府立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30093256

研究成果の概要：

我々のグループで合成した屈曲型ドナー分子を用いて、(1) 伝導性 $\pi$ 電子と局在dスピンのより強く相互作用する、屈曲型ドナー分子のラジカルカチオンの磁性  $\text{FeX}_4^-$ イオン塩の作成とそれを利用する分子スピントロニクスデバイスへの応用、(2) 屈曲型ドナー分子のラジカルカチオン塩の分子伝導体磁性伝導体のナノワイヤーの作成とそれを用いるナノエレクトロニクスやナノスピントロニクスデバイスへの応用、(3) ディスク型とバナナ型の中間の液晶性屈曲型ドナー分子の合成とその液晶相の電場応答ホール移動性質の評価について研究を実施した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,800	3,240	14,040
2008年度	3,500	1,050	4,550
年度			
年度			
年度			
総計	14,300	4,290	18,590

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質化学

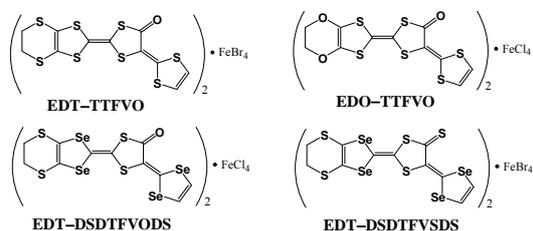
キーワード：膜・集合体

## 1. 研究開始当初の背景

テトラチアフルバレン (TTF) やテトラセレナフルバレン (TSF) およびそれらの多くの置換体や誘導体は“直線”型ドナー分子として、分子金属や分子超伝導体に導く多くのアクセプターとの電荷移動錯体やラジカルカチオン塩を与えた。その後、この分野の研究の興味は伝導電子と局在スピンの相互作用する分子磁性伝導体に移行し、直線型ドナー分子のラジカルカチオン塩が数多く作成された。しかし、ビス(エチレンジチオ)置換の TSF (BETS) においてのみ強い $\pi$ -d相互作用が認められ、これに伴い特異な伝

導・磁気性質が観測された。このような状況下、我々のグループで合成に成功した、テトラチアフルバレン-キノン(-チオキノン)-1,3-ジチオールメチドの“屈曲”型ドナー分子が、(1) TTF の電子供与能よりは若干低下しているが、尚も十分に電子ドナーとして働く、(2) 最高被占軌道 (HOMO) の電子密度分布は分子全体に広がっている、そして(3) 分子骨格が中央部で大きく屈曲しているために電子密度分布が非対称となり、分子面内に3-7デバイの大きな双極子モーメントが生じるなどの特長を有していることより、この屈曲型ドナー分子の磁性イオン

塩は強い  $\pi$ -d 相互作用を実現し、新しい分子磁性伝導体を与えることが期待された。事実、この研究を始める前までに、以下に示した4つの磁性  $\text{FeX}_4^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 塩において強い  $\pi$ -d 相互作用が起り、強磁性半導体や反強磁性金属を与えた。



これらの結果より、この屈曲型ドナー分子は強い  $\pi$ -d 相互作用を実現し、強磁性の分子半導体や分子金属を与える最も有力なドナー分子として期待される。従って、新しい屈曲型ドナー分子を合成し、目標とする分子磁性伝導体を達成することは次世代の分子スピントロニクスを構築・発展させる上で極めて重要である。また、分子ナノエレクトロニクスや分子ナノスピントロニクスも次世代のテクノロジーとして注目されており、これを実現するためには高伝導性のナノワイヤーが必要不可欠である。我々がこれまでに開発してきた手法と屈曲型ドナー分子のラジカルカチオン塩を用いて、このナノワイヤーの作成を実現することが可能である。

屈強型ドナー分子の大きな特長の1つとして、分子自身が比較的大きな双極子モーメントを分子面内に有していることが挙げられる。この特性を利用した液晶性の分子は、新しいタイプの高速度液晶ディスプレイ用の材料として大きな可能をもつ。また、この液晶性分子は、電界効果トランジスター、太陽電池や発光素子の有機薄膜系デバイスを作製する上で必要なホール輸送相の材料としても注目される。

## 2. 研究の目的

### (1) より強い $\pi$ -d 相互作用する、新しい屈曲ドナー分子のラジカルカチオンの磁性イオン塩の作成

これまでに4つの屈曲ドナー分子のラジカルカチオンの  $\text{FeX}_4^-$  イオン塩により強磁性半導体や反強磁性金属が得られたが、 $\pi$ -d 相互作用は著しく強くなく、強磁性や反強磁性の磁気秩序化温度は最高で4 Kであった。強磁性の発現に加えて、より強い  $\pi$ -d 相互作用により強磁性の秩序化温度をより高温にしなければ、分子スピントロニクスを構築・発展することは不可能である。この屈曲型ドナー分子の HOMO を見ると、中央部に位置する4つの硫黄原子が大きな電子密度を有する。末端部の1, 3-ジチオール環に立体的に嵩高いエチレンジセレン基を導入する

ことにより、対アニオンは1, 3-ジチオール環から中央の硫黄原子近くに移行すると期待される。さらに、末端部の1, 3-ジチオール環の硫黄原子上にも比較的大きな電子密度が存在する。この硫黄原子をセレン原子に代えれば、電子密度はより大きくなる。そこで、末端部に1, 3-ジセレンール環やエチレンジセレン-1, 3-ジチオール環を有する屈曲型ドナー分子の合成を行い、これらを用いてラジカルカチオンの磁性イオン塩の作成と伝導・磁気性質および  $\pi$ -d 相互作用について調べる。

### (2) 屈曲型ドナー分子のラジカルカチオンの非磁性および磁性イオン塩に基づく分子伝導体・分子磁性伝導体のナノワイヤーの作成

これまでにいろいろな手法を用いて分子伝導体のナノワイヤーが作成された。我々のグループはフランスの CNRS の錯体化学研究所の Valade グループと共同で、新しいナノワイヤーの作成方法を開発した。この手法を用いて、屈曲型ドナー分子のラジカルカチオン塩に基づく金属伝導性あるいは小さいバンドギャップをもつ半導体のナノワイヤーの作成について検討する。

### (3) 液晶性屈曲型ドナー分子の合成と液晶相の電場応答およびホール移動度の評価

屈曲型ドナー分子のもつ特長の1つとして、分子面内に大きな双極子モーメントを有していることを述べたが、この特長を利用してディスク型とバナナ型の中間の新しいタイプの液晶性分子の合成について検討する。これまでの液晶分子は長軸方向に大きな双極子モーメントを有しているために、電場応答に対して大きな動作が要求され、これが応答速度を低下させる主なる原因となっていた。ところが、この液晶性屈曲型ドナー分子では双極子モーメントが分子の長軸方向に対してほぼ直角の面内方向にあり、電場応答に対して小さな動作量で済み、応答速度が飛躍的に向上すると期待される。この液晶性屈曲型ドナー分子を合成するために、長鎖アルキル基や dendroliマー型置換基の導入について検討する。得られた液晶性屈曲型ドナー分子については示差走査熱量計 (DSC) による相転移の測定を行い、液晶相の存在を確かめると共に、電場応答性についても調べる。また、この液晶相のホール移動度を測定し、ホール輸送相としての応用性についても検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 新しい屈曲型ドナー分子の合成

「2. 研究の目的」で述べた3つの研究課題を実施する上で必要な数多くの屈曲型ド



(EDT-DSDTFVSDS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の $J_{\pi d}$ および $J_{dd}$ 値を見ると、この $J_{\pi d}$ 値はこれまでで最も強い $\pi$ -d相互作用する(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の $J_{\pi d}$ 値とほぼ同じであるが、一方 $J_{dd}$ 値は著しく小さくなっている。従って、(EDT-DSDTFVSDS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>は $\pi$ -d相互作用が強く、一方d-d相互作用が弱い、これまでで最も理想的な分子 $\pi$ -d系である。このことに伴って、この塩は特異な磁気抵抗効果を示した。

EDT-EDSe-DSDTFVS および EDO-EDSe-TTFVS(O)の電解酸化を上と同様な条件下で行った。期待に反して、これらの屈曲型ドナー分子のラジカルカチオンのFeCl<sub>4</sub>塩のバルク結晶は得られなかった。代わりに、太さや幅がナノメートルあるいはマイクロメートルの細長いワイヤー状の結晶が陽極表面上に付着して生成した。図2と図3に、(EDT-EDSe-DSDTFVS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> および (EDO-EDSe-TTFVS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>のSEMイメージをそれぞれ示す。前者のFeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>塩は、厚さと幅が共に300-400 nmで長さが1 mm以上もあるナノワイヤーである。一方、後者のFeCl<sub>4</sub>塩は、厚さが2-3  $\mu$ m、幅が80-150  $\mu$ m、長さ数 mmのマイクロ板状晶である。それぞれのFeCl<sub>4</sub>塩の組成式はEPMA法あるいはEDX法を用いて決定した。末端部の1, 3-ジチオール環に立体的に嵩高いエチレンジセレノ基を導入したこのような屈曲型ドナー分子は、一次元性の強いスタッキング構造を形成すると考えられる。

図 2.

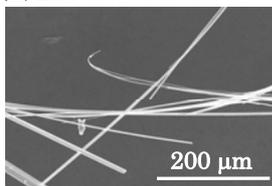
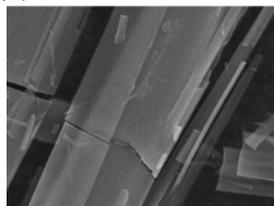


図 3.



これらのナノ/マイクロ結晶の構造解析は不可能であったが、これらと類似の屈曲型ドナー分子のラジカルカチオン塩のバルク結晶では、ドナー分子のスタッキング構造に強い一次元性が見られる。これらのナノ/マイクロ結晶の伝導測定は、現在SPM法によるマニピュレート技術を用いて検討しているところである。

### (2) 屈曲型ドナー分子のラジカルカチオンの非磁性および磁性イオン塩に基づく分子伝導体・分子磁性伝導体のナノワイヤーの作成

表面をリン脂質分子のマルチラメラ構造で修飾したシリコンウエハを陽極（陰極は棒状白金電極）に用いて、下の2つの屈曲型ド

ナー分子 (EDT-TTFVO, EDO-TTFVO) の電解酸化をそれぞれ支持塩: NBu<sub>4</sub>FeCl<sub>4</sub>/溶媒: PhCl-EtOH, NBu<sub>4</sub>FeBr<sub>4</sub>/DCEの条件下で行った。EDT-TTFVOでは、太さが10-25 nmの(EDT-TTFVO)<sub>4</sub>(FeCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>のナノワイヤー (SEMイメージ: 図4) が得られた。このナノワイヤーの組成式は、対応するバルク結晶のラマンスペクトルと一致することより決定した。EDO-TTFVOの場合もまた、太さが約100 nmの(EDO-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>(DCE)<sub>0.5</sub>のナノワイヤー (SEMイメージ: 図5) が得られた。これらのナノワイヤーの伝導性質は測定上の問題からまだ明らかにしていない。しかし、これらの対応するバルク結晶の伝導性質がそれぞれ半導体的、金属的であることより、これらのナノワイヤーも同様に半導体的、金属的な伝導性質を示すものと予想される。現在、シリコンウエハ表面上に形成されたリン脂質分子のマルチラメラ構造内に挿入された、このような分子伝導体ナノワイヤーの伝導度を測定する方法を検討中である。

図 4.

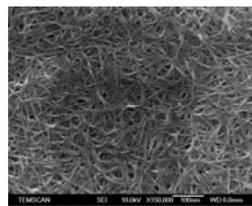
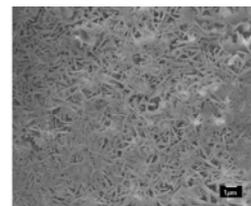


図 5.



### (3) 液晶性屈曲型ドナー分子の合成と液晶相の電場応答およびホール移動の性質

テトラチアフルバレンオキノン-1, 3-ジチオールメチド骨格に長鎖アルキル基や dendroliマー型チオ基を導入した数多くの屈曲型ドナー分子を合成した。これらのドナー分子のDSC測定を行ったところ、4つの dendroliマー型チオ基で置換した屈曲型ドナー分子 (dendroliマーチオ-TTFVO) が室温付近で液晶相を与えることが示された。この液晶性ドナー分子のホール移動度をFETのデバイスを作製して測定したところ、液晶相の室温下で $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ の高い値が得られた。有機FET、有機太陽電池や有機発光素子などの最先端有機デバイスを作製する上で、高いホール移動度をもつ有機半導体のホール輸送相が必須となっているが、今回合成したこの液晶性屈曲型ドナー分子は有力な候補の1つと考えられる。この液晶性屈曲型ドナー分子の液晶性質、とくに電場応答の速度の検討は現在行っているところである。

### 5. 主な発表論文等

(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 14 件)

- ① T. Sugimoto, H. Fujiwara, S. Noguchi, and K. Murata, 「Organic Conductors」, S. Uji, T. Mori, and T. Takahashi Eds., 「Chapter 2. New Aspects of  $\pi$ - $d$  Interaction in Magnetic Molecular Conductors」, Science and Technology of Advanced Materials. in press, (2009) 査読有り
- ② X. Shao, Y. Yamaji, H. Fujiwara, T. Sugimoto, Interconvertible Bistability in Magnetic Molecular Conductors Based on Bent Donor Molecules, EDO-EDSe-TTFVS(O) *J. Mater. Chem.*, in press, (2009) 査読有り
- ③ X. Shao, Y. Yamaji, T. Sugimoto, Antiferromagnetic Ordering of the  $\text{FeBr}_4^- d$  Spins via Strong  $\pi$ - $d$  Interaction in a Semiconducting EDT-CP-TTFVS• $\text{FeBr}_4$  Salt, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3688–3695 (2009) 査読有り
- ④ T. Fujimoto, T. Hayashi, T. Sugimoto, H. Yoshino, K. Murata, Pressure Effect on the  $\pi$ - $d$  Interaction in  $(\text{EDT-DSDTFVSDS})_2\text{FeBr}_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 014710-1–014710-11 (2009) 査読有り
- ⑤ T. Sugimoto, Bent Donor Molecules and Their Charge-transfer Salts with Magnetic  $\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Ions, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, **37**, 896–901 (2008) 査読有り
- ⑥ T. Koike, S. Yokota, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, D. de Caro, L. Valade,  $\text{Fe}_2\text{OCl}_6^{2-}$  Salt Formed by Electrochemical Oxidation of Ethylenedioxytetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide in the Presence of  $\text{FeCl}_4^-$  Ion with a Silicon Wafer Electrode, *Inorg. Chem.*, **47**, 7074–7076 (2008) 査読有り
- ⑦ T. Hayashi, X. Xiao, Y. Yamaji, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, Novel Sulfur-Selenium Exchange in Ethylenedioxy- and Ethylenedithio-dithiadiselenafulvalenedithiolates, *Chem. Lett.*, **37**, 428–429 (2008) 査読有り
- ⑧ T. Fujimoto, S. Yasuzuka, K. Yokogawa, H. Yoshino, T. Hayashi, H. Fujiwara, T. Sugimoto, K. Murata, Evidence of Strong  $\pi$ - $d$  Interaction in  $(\text{EDT-DSDTFVSDS})_2\text{FeBr}_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 014704-1–014704-7 (2008) 査読有り
- ⑨ M. Wang, X. Xiao, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, T. Ishida, T. Mori, H. Aruga-Katori, Antiferromagnetic or Canted Antiferromagnetic Orderings of  $\text{Fe}(\text{III}) d$  Spins of  $\text{FeX}_4^-$  Ions in BEDT-TTFVO(S)• $\text{FeX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [BEDT-TTFVO(S) = Bis (ethylenedithio) Tetrathiafulvaleno-quinone(-thioquinone)-1,3-dithiolemethide], *Inorg. Chem.*, **46**, 3049–3056 (2007) 査読有り
- ⑩ J.-P. Savy, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, M. Almeida, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarsuhu, C. Pasquier, Nanowires of Molecule-Based Charge-Transfer Salts, *New J. Chem.*, **31**, 519-527 (2007) 査読有り
- ⑪ E. Negishi, S. Yabuta, N. Toyota, T. Matsumoto, T. Sugimoto, Dielectric Critical-Slowing-Down toward the Ferrimagnetic State in a Mott-Hubbard Ferroelectrics  $(\text{EDT-TTFVO})_2\text{FeBr}_4$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 093703-1–093703-4 (2007) 査読有り
- ⑫ T. Hayashi, X. Xiao, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, S. Noguchi, H. Aruga-Katori, Weak Ferromagnetism in a Semiconducting (Ethylenedithiodiselenadithiafulvalenoquinone-1,3-diselenolemethide) $_2$ • $\text{FeBr}_4$  Salt, *Inorg. Chem.*, **46**, 8478–8480 (2007) 査読有り
- ⑬ T. Hiraoka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, S. Noguchi, A. Kuribayashi, T. Ishida, K. Yokogawa, K. Murata, T. Mori, H. Aruga-Katori, S. Kimura, M. Hagihara, Metal-Semiconductor Structure Phase Transitions and Antiferromagnetic Orderings in  $(\text{Benzo-TTFVO})_2\text{MX}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ga}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) Salts, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1664–1673 (2007) 査読有り
- ⑭ X. Xiao, T. Hayashi, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, Y. Weng, H. Yoshino, K. Murata, H. Aruga-Katori, An Antiferromagnetic Molecular Metal Based on a New Bent Donor Molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12618–12619 (2007) 査読有り

〔学会発表〕 (計 14 件)

- ① X. Shao, Y. Yamaji, T. Sugimoto, Interconvertible bistability in magnetic conductors based on the bent donor molecules, 日本化学会第 89 回春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ② 邵 向鋒, 山地悠太, 杉本豊成, 強

- い  $\pi$ -d相互作用を示す、屈曲型ドナー分子の反強磁性半導体、日本化学会第89回春季年会、2009年3月27-30日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ③ 杉本豊成、屈曲型ドナーによる磁性分子性伝導体の  $\pi$ -d相互作用、東北大学G-COE研究会、2008年12月19-21日、東北大学
- ④ T. Sugimoto, Large Magnetoresistance Effects on Bent Donor Molecule-Based Antiferromagnetic Metals, IV International Conference "High-Spin Molecular Magnets", 2008年10月14-19日、Yekaterinburg, Russian
- ⑤ X. Shao, Y. Yamaji, T. Sugimoto, Crystals and Nanosticks of (EDO-TTFVO)<sub>2</sub>•FeCl<sub>4</sub>•(DCE)<sub>0.5</sub> (X = Cl, Br) Obtained by Electrochemical Oxidation of EDO-TTFVO with Native and Phospholipid-Modified Silicon Wafer Electrodes, 第2回分子科学討論会、2008年9月24-26日、福岡国際会議場
- ⑥ T. Sugimoto, Molecular Conductor Nanowires of Bent Donor Molecules Obtained by Use of a Silicon Wafer Electrode Coated with Phospholipid Multilamellas, 2nd Japan-Russia Joint Seminar, 2008年8月20日、Senri Life Science Center Osaka, Japan
- ⑦ T. Sugimoto, New Aspects of Magnetic Molecular Conductors, 8th International Symposium on Function  $\pi$ -Electron Systems, 2008年7月21-25日、Graz University of Technology, Graz, Austria
- ⑧ 林 寿樹ら、(EDT-DSDTFVSDS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>(GaBr<sub>4</sub>)の電気抵抗および磁気抵抗に圧力効果、日本化学会第88春季年会、2008.3.27、東京
- ⑨ 藤原秀紀ら、CP-TTFVS(VO)を用いた伝導体の伝導・磁気性質、第1回分子科学討論会、2007.9.19、仙台
- ⑩ 小池忠裕ら、シリコンウエハ電極を用いる、屈曲型ドナー分子 EDO-TTFVO の電解結晶成長、第1回分子科学討論会、2007.9.18、仙台
- ⑪ 林 寿樹ら、屈曲型ドナー分子、EDT-DSDTFVODS の FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup>塩の弱強磁性、第1回分子科学討論会、2007.9.19、仙台

[図書] (計1件)

- ① 杉本豊成 (分担 執筆)、シーエムシー出版、機能性色素の合成と応用技術：第8章有機伝導体、2007、15

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉本 豊成 (SUGIMOTO TOYONARI)  
大阪府立大学大学院理学系研究科教授

研究者番号：30093256

### (2) 研究分担者

藤原 秀紀 (FUJIWARA HIDEKI)  
大阪府立大学大学院理学系研究科講師  
研究者番号：70290898

### (3) 連携研究者なし