

平成21年 5月28日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550146

研究課題名（和文） 化学反応に参加する超分子有機伝導体の開発

研究課題名（英文） Chemical Reactions of Supramolecular Organic Conductors

研究代表者

今久保 達郎（IMAKUBO TATSURO）

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：60291332

研究成果の概要：

ヨウ素結合で構築した超分子有機伝導体の、リサイクル性と熱反応性に関する研究を行った。高い原料リサイクル性を有する新物質として、ドナー分子中に毒劇法によって規制されているセレンを全く含まず、なおかつ結晶中に含まれる溶媒分子として、オゾン層破壊物質であるハロカーボンに代えて安全性の高いアルコールを用いた、環境負荷の低い超分子有機伝導体の開発に成功した。また、一連の物質について加熱によるリサイクル性も確認した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：有機伝導体、ヨウ素、超分子、リサイクル、中性化反応、チャンネル構造、熱反応、ハロゲンフリー

1. 研究開始当初の背景

過去の低分子系有機伝導体の研究は、基礎的な物性理論の実験的証明に重点がおかれており、設計自由度が高いという低分子特有の利点を十分に生かし切れていなかった。また、極低温における特殊な電子物性のみが大きくクローズアップされ、化学物質としての反応性については殆ど興味を持たれないままとなっている。研究代表者らはごく最近、チャンネル構造を持つ超分子有機伝導体(DIPSe)₃(AF₆)_{1.33}(CH₂Cl₂)_{1.2} [A = P, As, Sb] において、含水有機溶媒中で加熱還流するだけの簡単な反応操作により、原料の有機ドナ

一分子をほぼ定量的に回収出来ることを見出した (*J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4110-4116)。

この様なリサイクル性の発見は有機伝導体で初めての例であり、新聞（日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報）に報道されるなど、広く関心を集めた。また、従来結晶が出来た段階で完成品と考えられてきた有機伝導体が、シンプルかつ定量的な反応性を示したことは、化学材料としての有機伝導体の秘められた可能性を示唆するものである。本研究では、上記のリサイクル性を始めとした有機伝導体の化学的性質にスポットをあて、

材料化学の主流とも言える化学的・工学的な新機能の開拓を目指した。

2. 研究の目的

超分子有機伝導体のユニークな結晶構造と高い電気伝導性を生かしつつ、電気伝導性以外の機能性を「化学反応」をキーワードとして探索していくことを目的とした。電気伝導性以外の機能性としては、従来行われてきた電子スピン系以外のものを対象とし、①リサイクル可能な有機伝導体、②結晶相反応による有機伝導体の構造変換、の二課題に焦点を絞って研究を行った。物質的な足場となる超分子有機伝導体結晶の構築には、今までに我々が開発してきた、指向性の強い分子間相互作用である「ヨウ素結合」による結晶構造制御のノウハウを活用した。

3. 研究の方法

2007 度は、有機伝導体のリサイクル性に関して重点的に研究を行った。リサイクル性の評価では原料ドナー分子の回収率を正確に算出する必要があることから、前提条件として数十 mg 以上の反応スケールで実験を行う必要があり、反応に使用する有機伝導体結晶の量産が必須である。そこで、研究全体を通じた準備も兼ねて、研究開始初期に大容量のガラスセルと電極を導入し、1 回の電解で得られる単結晶の量を、通常の電気分解セルで得られる 1 mg 前後から 5 mg 以上にまで引き上げ、十分な量の単結晶を用いて化学反応性に関する実験を遂行した。実験に用いる物質群としては、入手が比較的容易な超分子有機伝導体、 $(\text{DIPSe})_3(\text{AF}_6)_{1.33}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1.2}$ [A = P, As, Sb] を基盤物質として、ドナー分子を DIPSe に固定して対アニオンと結晶溶媒を変えた結晶を系統的に作成し、まず単結晶 X 線構造解析により、独特のチャンネル構造が維持されていることを確認し、さらに電気伝導性を測定して有機伝導体としての基本性能を保持していることのチェックを行った。その後、結晶の量産化とリサイクル反応条件の最適化を行った。対アニオンについては、八面体以外の形状や、フッ素原子を含まないものについても検討を行い、リサイクル反応が起こる対アニオンの範囲と電子物性への影響について情報を得ることを試みた。また、結晶溶媒についてはフルオロカーボンなどの低沸点溶媒についても検討を行い、リサイクル反応の温度の低下や原料回収率の向上を目指した。さらに、将来の工業的な応用を目指す観点から、人体や環境に対して不安の残るセレン（劇毒法による規制元素）をドナー分子骨格から排除することを計画し、全くセレンを含まないドナー分子である DIP

(diiodo(pyrazino)tetrasetenafulvalene) の合成を行い、次年度以降の研究に備えた。

2008 年度は、前年度に合成したセレンを含まないドナー分子 DIP を用いて、DIPSe と類似の結晶系の作成を試みた。また、ドナー分子中のセレンと並んで環境負荷が高いと考えられたハロカーボン系の結晶溶媒を、ハロゲンフリーの溶媒であるアルコール系に置換することも試みた。この結晶溶媒の変更に当たっては、当初、電気分解による結晶作成時に原料である中性ドナー分子の溶解性が大幅に低下するという重大な問題が発生した。そこで、結晶作成に用いる恒温槽の温度を上げて条件検討を行い、①密閉された電気分解セルの中の溶媒の安全性、②原料ドナー分子の溶解性、③生成する単結晶の品質の保持、の 3 つの要件がバランスする温度－濃度－電流に関する最適条件を探索した。

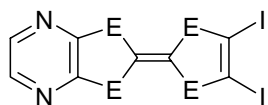
また、リサイクル性とは別に、DIPSe あるいは DIP を用いたチャンネル構造を有する超分子有機伝導体を、結晶状態のまま化学的に構造変換する目的で、熱重量測定 (TG-DTA)、ホットプレート、およびアルミブロック加熱装置などを用いた熱反応性の探索を行った。当初は単結晶状態そのままで単結晶－単結晶反応を狙って実験を進めたが、加熱時の結晶内部への熱伝導の均一性などの点で再現性に問題があり、最終的には単結晶を粉砕・微細化して反応に関与出来る表面積を増大させた後、緩やかに加熱を行って結晶内部まで十分に熱を伝達することにより、熱反応性に関する知見を得ることに成功した（実験結果は次項を参照）。

4. 研究成果

2007 度は、含ヨウ素ドナー分子 DIPSe (Diiodo(pyrazino)tetrasetenafulvalene、分子構造は次ページの図 1 を参照) を用いた超分子有機伝導体のうち、対アニオンとして PF_6^- 等小型の八面体型アニオン、結晶溶媒としてジクロロメタンをそれぞれ含む結晶は、含水有機溶媒中で加熱するだけで、ほぼ定量的に原料の中性ドナー分子を回収できることが判っている (*J. Mater. Chem.*, 16, 4110-4116 (2006))。本研究ではまず、大型の四面体型アニオンである GaX_4^- (X = Cl, Br) を用いた DIPSe 系超分子有機伝導体の結晶作成と化学反応性の有無について検討を行い、八面体型アニオンの場合と同様にチャンネル構造を有する結晶が得られること、および含水有機溶媒中での中性化反応が進行することがわかった。次に、結晶溶媒についても、既報のジクロロメタン以外のハロゲン系溶媒（クロロベンゼン等の芳香族系分子を含む）を用いて系統的な結晶作成を行い、いずれの組み合わせにおいても同様な特性を持



Iodine Bond



DIPSe: E = Se

DIP: E = S

図1. ヨウ素結合の模式図(上)と含ヨウ素ドナー分子の構造(下)

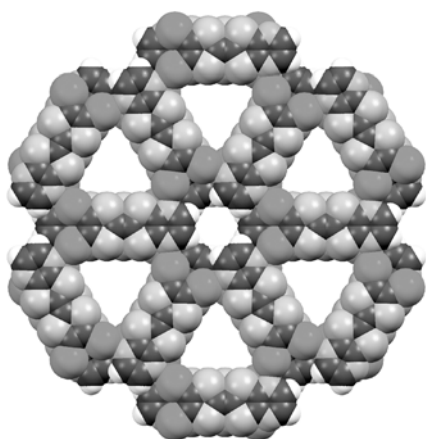


図2. DIPSe および DIP の形成するチャンネル構造

つ結晶が得られることがわかった。これらの結果から、DIPSe を用いた有機伝導体結晶の中性化反応(=リサイクル反応)は、対アニオンの形状や結晶溶媒分子に対する依存性は小さく、ヨウ素・・・窒素型のヨウ素結合(図1上段)が形成する特異なチャンネル構造(図2)が重要であることが確認された。また、DIPSe の分子内のセレンを全て硫黄に置換した分子 DIP (Diiodo(pyrazino)tetrathiafulvalene、図1下段、E = S) の設計と合成を行い、ドナー分子単体での性質について情報を得るとともに、次年度以降に備えた予備的な結晶作成を行った。

2008年度は、前年度に分子合成を行ったセレンを含まないドナー分子 DIP を用いて、導電性カチオンラジカル塩の作成を試みた。DIP を用いた超分子有機伝導体においても、母体である DIPSe 系と同様に、チャンネル構造を含む超分子有機伝導体(DIP)₃(anion)_x(solvent)_y (**1**) [anion = PF₆、BF₄ etc., solvent = ジクロロメタン、クロロベンゼン、エタノール etc.]を得ることが出来た。電解酸化による結晶作成時にエタノールを溶媒として用いた場合には、特にドナー分

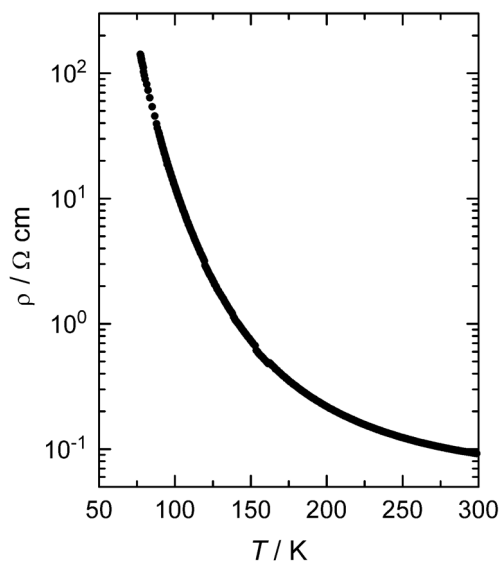


図3. **1** (anion = PF₆, solvent = EtOH) の比抵抗の温度依存性

子の溶解性が下がり作成した単結晶の品質の低下が目立ったため、恒温槽の温度を順次上昇させて反応条件の最適化を行い、①密閉された電気分解セルの中の溶媒の安全性、②原料ドナー分子の溶解性、③生成する単結晶の品質の保持、の3つの要件がバランスする条件を決定した。対アニオンとして PF₆、結晶溶媒としてエタノールを含む場合の**1**の電気伝導性は、ドナー分子骨格中のセレンを原子半径の小さな硫黄に置換したことによる若干の低下が認められるものの、室温付近では導電性材料として十分な低抵抗状態 ($\rho = 1 \times 10^{-1} \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$) を保持していることが確認された(図3)。

1は DIPSe の同形塩と同様に、含水有機溶媒中で加熱還流することによりカチオンラジカルからの還元反応がスムーズに進行し、中性ドナー分子 DIP を定量的に回収(=リサイクル)出来ることがわかった。**1**はドナー分子中にセレンを全く含まない点、および結晶溶媒としてハロゲンフリーなアルコールを用いることが可能であることから、将来の工業利用に向けて環境負荷の大幅な低減に成功したと言える。

また、今までに得られた一連の六方晶系の超分子有機伝導体を固体のまま加熱したところ、含水有機溶媒中での加熱と同様に、電気伝導性のカチオンラジカル塩から絶縁性の中性ドナー分子を回収(=リサイクル)可能であることを見出した。この熱還元反応による原料リサイクルは、廃棄の際に別途無害化が必要となる有機溶媒を全く用いていない点で、環境に優しい化学反応である。

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 5件)

5. Yoshimasa Bando, Takashi Shirahata, Koji Shibata, Hiroshi Wada, Takehiko Mori, Tatsuro Imakubo, Organic Field-Effect Transistors Based on Alkyl-Terminated Tetrathiapentalene (TTP) Derivatives, *Chemistry of Materials*, **20**, 5119-5121, 2008, 査読有り.

4. Michal Maloň, Hiroyuki Koshino, Tatsuro Imakubo, ^1H , ^{13}C and ^{77}Se NMR study of tetraselenafulvalene derivatives supported by novel H(Se)C and H(C)Se triple-resonance experiments at natural abundance, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **46**, 150-155, 2008, 査読有り.

3. Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Toru Kakiuchi, Hiroshi Sawa, Takashi Shirahata, Megumi Kibune Hiroko Yoshino and Tatsuro Imakubo, Domain formation in the structural phase transition of the organic superconductor $\kappa_{\text{L}}\text{-(DMEDO-TSeF)}_2[\text{Au}(\text{CN})_4](\text{THF})$, *Physical Review B*, **76**, 134517-1-134517-6, 2007, 査読有り.

2. Tatsuro Imakubo, Takashi Shirahata, Megumi Kibune and Hiroko Yoshino, Hybrid Organic/Inorganic Supramolecular Conductors $\text{D}_2[\text{Au}(\text{CN})_4]$ (D = diiodo(ethylenedichalcogeno)tetrachalcogenofulvalene), Including a New Ambient Pressure Superconductor, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4727-4735, 2007, 査読有り.

1. Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Hiroko Yoshino and Tatsuro Imakubo, Ambient-Pressure Organic Superconductors $\kappa\text{-(DMEDO-TSeF)}_2[\text{Au}(\text{CN})_4](\text{solv.})$: T_{c} Tuning by Modification of the Solvent of Crystallization, *Chemistry - A European Journal*, **13**, 7619-7630, 2007, 査読有り.

[学会発表] (計 1件)

1. 今久保達郎、白旗崇、木船愛、吉野浩子、新規常圧有機超伝導体(DIETSe) $_2$ [Au(CN) $_4$]の合成と性質、第10回ヨウ素学会シンポジウム、2007年11月16日、千葉大学

[図書] (計 1件)

1. 今久保達郎、有機エレクトロニクスの展開 最新開発状況と実用化への課題 (分担執筆 2.1.3節 リサイクル可能な有機伝導体の開発)、pp.172-183、情報機構、2007.

6. 研究組織

(1)研究代表者

今久保 達郎 (IMAKUBO TATSURO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：60291332