

平成21年 3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750119

研究課題名 (和文) 光機能性発現を目指した分子性伝導体の開発

研究課題名 (英文) Development of photo-functional molecular conductors

研究代表者

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

研究成果の概要：我々は、伝導性と光機能性の融合による、光誘起伝導性の発現や、伝導性の光スイッチング制御などの新しい複合機能性を示す分子性材料の開発を目指している。そのような複合機能性物質の開発において、光励起可能な光機能性部位として、1,3,4-オキサジアゾール誘導体 (PPD) に着目した。そして、その光機能性部位を、電気伝導を担う TTF (テトラチアフルバレン) 系ドナー分子に結合させることにより、光機能性部位とドナー由来の伝導バンドの間の相互作用による光誘起電子移動を通じた機能性物質の開発を目指した。本研究では、TTF と PPD 間の結合様式の違いによる相互作用の変化を調べるため、両部位を直接結合させた化合物 **1**、アルキルチオスペーサーで結合させた化合物 **2**、およびアルケンスペーサーで結合させた化合物 **3** を合成し、それらの結晶構造と諸性質について検討を行った。中性分子および酸化状態の分子の吸収・蛍光スペクトルの測定結果から、光励起によって分子内電子移動が起きていることが明らかになり、光伝導に必要な分子内電荷分離状態の構築に成功した。また、ITO 基板上にスピコートした薄膜試料について、光電気化学的に、光電流の発生を検討したところ、いずれの試料も照射光に対応した光電流の発生を示し、光電変換機能性を有することが明らかになった。また、単結晶試料について光照射による光電流の発生を検討したところ、より大きな分子間重なり積分値を示す結晶がより大きな光電流値を与えたため、結晶の伝導度は分子の構造よりも、その積層構造に大きく依存していることが明らかとなった。

交付額

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機伝導体、電子供与体、光機能性、電気化学的性質、構造有機化学、結晶構造、蛍光スペクトル、

1. 研究開始当初の背景

近年、分子性伝導体の開発において伝導性・磁性・光物性などの機能を複数併せ持つ複合機能性物質の研究に注目が集まっている。中でも我々はこれまで、伝導性と磁性が

共存する分子性伝導体の開発を精力的に行い、反強磁性秩序と金属・超伝導性が共存した反強磁性金属・超伝導体や磁場有機超伝導転移、強磁性を示す半導体など、新規な物質群による様々な物理現象を見出してきた。一

方、光と磁性の複合機能性を有する物質としては、LIESST と呼ばれる光誘起のスピンクロスオーバー現象を示す錯体やキラル磁性体などが、近年、盛んに研究されており、今後の更なる発展が予想されている。しかしながら、光と伝導性が関連し合う複合機能性物質の開発はこれまでほとんど行われていない。本研究では、申請者がこれまで研究を行ってきた分子性伝導体に関する経験を活かし、伝導性と光機能性の融合による、光誘起伝導性の発現や、伝導性の光スイッチング制御などの新しい複合機能性の実現が期待される。申請者は、本研究において光機能性と伝導性が相互作用し合う複合機能性物質の開発を行うに当たり、光励起することが可能な光機能性部位として、エレクトロルミネセンス材料などで電子輸送材料としても使われているオキサジアゾール誘導体に着目した。そして、その光機能性部位を、電気伝導を担うドナー分子に直接結合させることにより、光機能性部位とドナー由来の伝導バンドの間の相互作用による光誘起電子移動を通じた機能性物質の開発を目指している。

伝導性の光スイッチングに関しては、これまでに日本においてモット絶縁体であるハロゲン架橋ニッケル錯体において、パルスレーザー照射による伝導電子の直接励起によるキャリアドーピングに関する物理的研究が超高速分光法を用いて行われている。また最近、(EDO-TTF)₂PF₆ 塩において、パルスレーザー照射による中性一イオン性転移に基づく伝導性の高速光スイッチングについても報告されている。一方、ドナー分子骨格内に光機能性部位を有するドナー分子の開発については、最近、Bryce らによってオキサジアゾール部位を有する最初の TTF 誘導体の開発が報告されているが、溶液中でのエレクトロクロミズム現象について、印加電圧の変化による紫外可視吸収の変化について観測しているのみで、光誘起現象や、固体状態についての測定などの報告はされていない。申請者による光機能性部位の光励起と分子内電子移動を使って固体状態での光誘起伝導性や光スイッチング機能性を実現するという化学的アプローチは国内外でもまだ数少なく、今後の展開が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、まず、オキサジアゾール誘導体等の光機能性部位を有する非対称・対称型分子、およびその伝導性 π 電子骨格を拡張した分子の各種誘導体、類縁体の合成を行う。溶液状態での電気化学的性質や吸光・発光スペクトル、エレクトロクロミズム現象について検討を行い、特に光励起状態と電子移動過程について詳細な検討を行う。また、中性状態での単結晶構造解析を行うと共に、固体状

態での光照射による伝導性の応答を測定し、更に、それら合成したドナーを用いた各種伝導性錯体の作成を行い、伝導性錯体の結晶構造と電気的、光学的物性の相関について検討することにより、光と伝導性が関連し合う複合機能性を有する新規な分子性伝導体を構築する。

3. 研究の方法

オキサジアゾール部位などの光機能性部位を部分構造にもつ非対称型および対称型ドナー分子について合成を行う。合成した分子について分子軌道計算を行い電子状態について検討する。得られた分子について CV 法による酸化還元電位測定、紫外可視吸収スペクトルや吸収発光（蛍光）スペクトルなどの測定を行い、その電子状態について議論する。特に、酸化電位変化に対する吸収・発光スペクトル変化を測定し、酸化状態に対する電子状態変化、エレクトロクロミズム現象について検討する。更に、中性状態での単結晶試料を作成し、X 線結晶構造解析により分子自身の構造を明らかにするとともに、その光機能性部位とドナー部位の間の相互作用について検討する。スピンコーティング法などにより薄膜試料の作製についても検討し、中性分子の単結晶または薄膜状態での光誘起伝導性の可能性について、検討を行う。

4. 研究成果

2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (PPD) は強い蛍光を示すことが知られている。そこで、PPD と高い電子供与能を持つ TTF を結合させた化合物では、PPD 基の光励起により π 共役系を通じた分子内電子移動が起き、電荷キャリアが生まれることで、伝導性を示すと考えられる。本研究においては TTF と PPD を直接結合させた分子 **1** の各種誘導体の合成を行い、諸性質を検討した。Pd(PPh₃)₄ 触媒存在下、(*n*-Bu)₃Sn-TTF と 4-bromo-4'-R-PPD (**4**) のトルエン溶液を加熱還流することにより、各種誘導体が赤色結晶として収率 16-53% で得られた。PhCN 中の各種誘導体の CV は二段階の可逆な酸化還元波を示した。これらの電位は PPD 基の電子求引性により TTF の値に比べてより高電位側に若干シフトした。

CHCl₃ 中の吸収スペクトルは、**4b**(R=t-Bu) の場合は 295 nm に、**1b**(R=t-Bu) の場合は 315 nm と 451 nm に極大吸収を示した。また **4b** の CHCl₃ 溶液に 295 nm の励起光を当てたところ 350 nm 付近に強い蛍光発光が観測されたが、**1b** の場合では PPD 基内の HOMO-LUMO 遷移吸収波長である 315 nm の励起光を当ててもわずかしかならぬ蛍光は検出されなかった。これは

PPD基の光励起により、TTF部位のHOMOからPPD基への分子内電子移動が起こり、PPD基からの蛍光が消光されたためと考えられる。そこで**1b**のCHCl₃溶液に、酸化剤として過剰のNOBF₄を加えることにより、化学的にTTF部位をジカチオン状態へと酸化し、TTFからPPDへの分子内電子移動を抑制した。その溶液の蛍光スペクトルを中性状態と同様に測定すると、中性状態よりも大幅に蛍光強度が増加した。これにより、この化合物の中性状態における蛍光消光が分子内電子移動によることが明らかになった。

一方、TTFとPPD間の結合様式の違いによる相互作用の変化を調べるため、アルキルチオスペーサーで結合させた化合物**2**、およびアルケンスペーサーで結合させた化合物**3**を合成し、その結晶構造と諸性質について検討を行なった。CHCl₃中で測定したUV-Vis吸収スペクトルは**1**は312 nmと451 nmに、**2**は293 nmに、**3**は330 nmと462 nmに吸収極大を示した。**1**および**3**は450 nm付近に比較的強い吸収帯を持ち、量子化学計算(B3LYP/6-31G**)よりTTF部位に由来するHOMOからPPD部位に由来するLUMOへの電子遷移、つまり電荷移動吸収であると考えられ、**1,3**の場合には**2**の場合よりも両部位間の相互作用が強いことが示唆された。

ITO基板上にスピコートした薄膜試料について、光電気化学的に、光電流の発生を検討したところ、いずれの試料も照射光に対応した光電流の発生を示し、光電変換機能性を有することが明らかになった。

再結晶により得られた**2**の単結晶のX線構造解析を行った。同条件下で**2**は赤色針状晶と黄色針状晶の2種類の結晶を与えた。赤色結晶の方が分子間でTTF-PPDの間の相互作用が大きい構造となっており、結晶中での分子間相互作用の様式の差が結晶の色に影響を与えていると思われる。また、単結晶試料について照射による光電流の発生を検討したところ、より大きな分子間重なり積分値を示す結晶がより大きな光電流値を与えたため、結晶の伝導度は分子の構造よりも、その積層構造に大きく依存していることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

- ① H. Fujiwara, Y. Sugishima, K. Tsujimoto, "Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of new tetrathiafulvalene-diphenyl-1,3,4-oxadiazole dyads", *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 7200-7203, 査読有り.
- ② T. Koike, S. Yokota, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, D. de Caro, L. Valade, "Fe₂OCl₆²⁻ Salt Formed by Electrochemical Oxidation of Ethylenedioxytetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide in the Presence of FeCl₄⁻ Ion with a Silicon Wafer Electrode", *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7074-7076, 査読有り.
- ③ T. Hayashi, X.-W. Xiao, Y. Yamaji, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, "Novel Sulfur-Selenium Exchange in Ethylenedioxy- and Ethylenedithiodithiadiselenafulvalenedithiolates", *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 428-429, 査読有り.
- ④ Y.-F. Weng, H. Yoshino, H. Fujiwara, T. Sugimoto, K. Murata, "Negative magnetoresistance in an antiferromagnetic metal b⁻-(EDO-TTFVODS)₂FeBr₄(DCE)_{0.5}", *Solid State Sciences*, **2008**, 10, 1745-1748, 査読有り.
- ⑤ H. Fujiwara, Y. Sugishima, K. Tsujimoto, "Synthesis, Synthesis, structure and physical properties of a new TTF derivative containing a PPD part", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2008**, 132, 012025 (5 pages), 査読有り.
- ⑥ X.-W. 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.*, **2007**, 129, 12618-12619, 査読有り.
- ⑦ T. Hayashi, X.-W. Xiao, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, S. Noguchi, H. Aruga-Katori, "Weak Ferromagnetism in a Semiconducting (ethylenedithiodiselenadithiafulvalenoquinone-1,3-diselenolemethide)₂•FeBr₄ Salt", *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8478-8480, 査読有り.
- ⑧ T. Abbaz, A.-K. Gouasmia, H. Fujiwara, T. Hiraoka, T. Sugimoto, M. Taillefer, J.-M. Fabre, "New TTF and bis-TTF containing thiophene units: Electrical properties of the resulting salts", *Synth. Met.*, **2007**, 157, 508-516, 査読有り.
- ⑨ M.-X. Wang, X.-W. Xiao, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, T. Ishida, T. Mori, H. Aruga-Katori, "Antiferromagnetic or Canted Antiferromagnetic Orderings of Fe(III) d Spins of FeX₄⁻ Ions in BEDT-TTFVO(S)•FeX₄ (X = Cl, Br) [BEDT-TTFVO(S) = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvaleno-quinone(-thioquinone)-1,3-dithiolemethide]", *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3049-3056, 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. Ondarçuhu, C. Pasquier, "Nanowires of molecule-based charge-transfer salts", *New J. Chem.*, **2007**,

- 31, 519-527, 査読有り.
- ⑪ 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. Hagiwara, "Metal-semiconductor structural phase transitions and antiferromagnetic orderings in (Benzo-TTFVO)₂·MX₄ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br) salts", *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1664-1673, 査読有り.
 - ⑫ Z.-M. Wang, B. Zhang, K. Inoue, H. Fujiwara, T. Otsuka, H. Kobayashi, M. Kurmoo, "Occurrence of a rare 4⁹·6⁶ structural topology, chirality, and weak ferromagnetism in the [NH₄][M^{II}(HCOO)₃] (M = Mn, Co, Ni) frameworks", *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 437-445, 査読有り.
 - ⑬ S. Noguchi, A. Kuribayashi, M.-X. Wang, H. Fujiwara, T. Sugimoto, T. Ishida, "Magnetic orderings of Fe³⁺ d spins in the 1:1 salts of BEDT-TTFVS(O) with FeX₄⁻ (X=Br, Cl) ions", *J. Mag. Mag. Mater.*, **2007**, *310*, 1087-1089, 査読有り.
 - ⑭ M. Teramura, S. Yasuzuka, H. Yoshino, K. Yokogawa, T. Sasaki, H. Fujiwara, T. Sugimoto, T. Hiraoka, T. Hayashi, K. Murata, "Shubnikov-de Haas oscillations and field-induced anomaly in an organic conductor β⁻-(EDO-TTFVO)₂FeCl₄", *J. Mag. Mag. Mater.*, **2007**, *310*, 1093-1095, 査読有り.
 - ⑮ T. Hayakawa, S. Kawamata, T. Hiraoka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, T. Ishida, "ESR study on π-d correlated molecular salt with benzo group", *J. Mag. Mag. Mater.*, **2007**, *310*, 1096-1098, 査読有り.
- [学会発表] (計21件)
- ① 横田小夜、杉島泰雄、藤原秀紀、ベンゾチアゾールを置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発, 日本化学会第88春季年会, 日本大学, 2009年3月29日
 - ② 辻本啓次郎、杉島泰雄、藤原秀紀、蛍光性芳香環を有するTTF誘導体を用いた光誘起伝導体の開発, 日本化学会第89春季年会, 日本大学, 2009年3月29日
 - ③ 古川貢、杉島泰雄、藤原秀紀、中村敏和, 光誘起伝導性TTF誘導体の時間分解ESRによる研究, 日本化学会第90春季年会, 日本大学, 2009年3月29日
 - ④ 藤原秀紀, 光機能性部位を有する分子を用いた新規機能性物質の開拓, 新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」キックオフミーティング, 東京大学, 2009年1月8日
 - ⑤ 藤原秀紀, 杉島泰雄, 辻本啓次郎, 光機能性を有する新規なTTF誘導体の合成と物性, 分子科学討論会, 福岡国際会議場, 2008年09月27日
 - ⑥ Shao Xiangfeng, 横田小夜, 小池忠裕, 藤原秀紀, 杉本豊成, de Caro Dominique, Crystals and Nanosticks of (EDO-TTFVO)₂FeX₄(DCE)_{0.5} (X =Cl, Br), Valade Lydie, 分子科学討論会, 福岡国際会議場, 2008年09月26日
 - ⑦ 杉島泰雄, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, ジフェニルオキサジアゾール基を有するTTF誘導体の光誘起伝導性, 分子科学討論会, 福岡国際会議場, 2008年09月25日
 - ⑧ 庄司昂平, 森本康友, 筒井真楠, 谷口正輝, 藤原秀紀, 杉本豊成, 川合知二, ナノ加工MCBJを用いた単一分子識別, 分子科学討論会, 福岡国際会議場, 2008年09月24日
 - ⑨ Yasuo Sugishima, Keijiro Tsujimoto, Hideki Fujiwara, Photo-induced conductivity of TTF derivatives containing a diphenyl-oxadiazole, The 21st IUCr Satellite Meeting "Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions", Osaka, Senri-Life Science Center, Japan, 2008年8月21日
 - ⑩ Hideki Fujiwara, Synthesis, Structure and Photoelectrochemical Properties of New TTF Derivatives Containing a Diphenyl-1,3,4-Oxadiazole Part, 2nd Japan-Russia Joint Seminar, Osaka, Senri-Life Science Center, Japan, 2008年8月21日
 - ⑪ Hideki Fujiwara, Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of new tetrathiafulvalene derivatives containing a PPD part, International Symposium on Molecular Conductors 2008, 分子科学研究所, 2008年7月23日
 - ⑫ 藤原秀紀, 1,3,4-オキサジアゾール基を有するTTF誘導体の光誘起伝導性, 杉島泰雄, 辻本啓次郎, 日本化学会第87春季年会, 立教大学, 2008年3月28日
 - ⑬ 藤原秀紀, 屈曲型ドナーを用いた磁性伝導体の開発, 科学研究費特定領域研究「分子性導体」第8回シンポジウム, 東京工業大学, 2008年1月8日
 - ⑭ 保田三沙貴, 藤原絵美子, 青沼秀児, 藤原秀紀, 杉本豊成, 御崎洋二, BTM-TS-TTF導体の構造と電気物性, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月20日
 - ⑮ 小池忠裕, 林寿樹, Xiao Xunwen, 藤原秀紀, 杉本豊成, 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, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月19日
 - ⑯ 林寿樹, Xiao Xunwen, 藤原秀紀, 杉本豊成, 中澄博行, 野口悟, 香取浩子, 屈曲型ドナー分子、EDT-DSDTFVODSの

- FeBr₄-塩の弱強磁性, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月19日
- ⑰ 藤原秀紀, 小池忠裕, 林寿樹, 杉本豊成, CP-TTFVS(VO)を用いた伝導体の伝導・磁気性質, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月19日
- ⑱ 杉島泰雄, 藤原秀紀, 杉本豊成, ジフェニル-オキサジアゾール基を有するTTF誘導体の合成、構造と物性, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月18日
- ⑲ 藤原絵美子, 青沼秀児, 藤原秀紀, 杉本豊成, 御崎洋二, 有機ラジカルをアセチレン架橋したTTF誘導体の合成、構造と物性, 分子科学討論会, 東北大学, 2007年9月17日
- ⑳ 藤原秀紀, CP-TTFVS(VO)を用いた伝導体の伝導・磁気性質, 科学研究費特定領域研究「分子性導体」第7回シンポジウム, 東京大学, 2007年7月20日
- 21 藤原秀紀, (EDT-DSDTFVODS)₂FeBr₄ の弱強磁性, 科学研究費特定領域研究「分子性導体」第7回シンポジウム, 東京大学, 2007年7月19日

[図書] (計2件)

- ① 藤原秀紀他, 松居正樹(編者・監修者), 機能性色素の合成と応用技術, 総 338 頁, シーエムシー出版, 2007年10月, 導電性含カルコゲン化合物(分担), 第1編第12章(執筆), 174-190頁
- ② H. Fujiwara, K. Wada, T. Hiraoka, T. Hayashi, T. Sugimoto, H. Nakazumi, M. Teramura, K. Yokogawa, S. Yasuzuka, K. Murata, "Magnetic Conductors Based on New Ethylenedioxy-Substituted Donors with a Bent Molecular Structure", in *Multifunctional Conducting Molecular materials*, ed. by G. Saito et al., 161-164 (2007) (共著)

[その他]

ホームページ等

<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~hfuji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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