

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05406

研究課題名(和文) 反転対称性が欠如した有機超伝導体の創出

研究課題名(英文) Development of organic superconductors without inversion symmetry

研究代表者

白旗 崇 (Shirahata, Takashi)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：40360565

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：不斉炭素を有する置換基としてジメチルエチレンジチオ基に着目して新規電子供与体を設計した。これらの標的分子を合成し、紫外可視吸収スペクトル(UV-vis)、円二色性(CD)スペクトル、サイクリックボルタンメトリー(CV)、理論計算等によって、分子の性質を実験的・理論的に明らかにした。新規電子供与体を用いて反転対称性が欠如したキラルな導電性有機結晶の作製を行った。その結晶構造と物性をX線結晶構造解析、バンド計算、電気抵抗測定によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質のキラリティーが導電性に与える影響を利用した電子デバイスは省電力化に寄与することができるため、材料科学の分野で注目されている。しかしながら、物質のキラリティーと超伝導が関連した有機材料は未開拓の領域である。本研究課題はこの未踏領域を開拓することを目的としている。本研究で開発した新規電子供与体を用いて作製した導電性有機材料は超伝導を示さなかったものの、その構造と物性を明らかにすることで新たな設計指針が見いだされた。今後、反転対称性の欠如に起因するキラリティーと超伝導が関連した物質の創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：New electron donors were designed by focusing on dimethylethylenedithio groups as a substituent with asymmetric carbon atoms. These target molecules were synthesized, and their properties were experimentally and theoretically characterized by UV-visible absorption spectra (UV-vis), circular dichroism (CD) spectra, cyclic voltammetry (CV), and theoretical calculations. Molecular conductors without inversion symmetry based on these chiral electron donors were prepared by an electrocrystallization. Their crystal structures and properties were elucidated by single crystal X-ray structural analysis, band calculations, and electrical resistivity measurements.

研究分野：機能物性化学

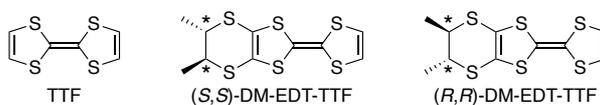
キーワード：分子性導体 有機超伝導体 キラル 電子供与体 テトラチアフルバレン 電子物性 複合物性 有機結晶

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機化合物を用いた導電性材料の開発は、1954年に発表された高導電性のペリレン-臭素錯体を契機として研究が始まっている。これまでにテトラチアフルバレン(TTF)系の電子供与体(下図)を中心に、有機化合物の特性を生かした多様な物質が開発されており、超伝導を含む様々な機能・物性が達成されている。材料科学の分野では、ひとつの物質で複数の機能が発現する「複合機能材料」の開発がブレークスルーとなるが、近年、TTF系導電性材料に磁性、光応答性、スイッチング機能を付与した物質が開発されたり、熱電材料への応用の可能性が示唆されたりしている。

また、キラリティーは物質の導電性に影響を与え、異方的な電気伝導に基づく特異な性質が発現するため、TTF系の分子に不斉を導入した導電性材料や、電荷移動塩の対イオンに不斉を導入した導電性材料の研究が活発に行われている。フランスのグループで開発されたキラルな電荷移動塩(DM-EDT-TTF)₂ClO₄の(S,S)-体、(R,R)-体いずれの塩においても、外部磁場の方向に応じて電流値が非等価になる磁気的異方性が観測された。さらにこの磁気的異方性の効果が(S,S)-体、(R,R)-体で逆転しているため、電気磁気キラル異方性(electrical magnetochiral anisotropy, eMChA)効果を有機導電性材料で観測した初めての例として注目されている。しかしながら、有機導電性材料においてキラリティーと超伝導が関連した物質は存在しない。本研究では、超伝導とキラリティーが関連した物質の創出を目指して研究を実施した。

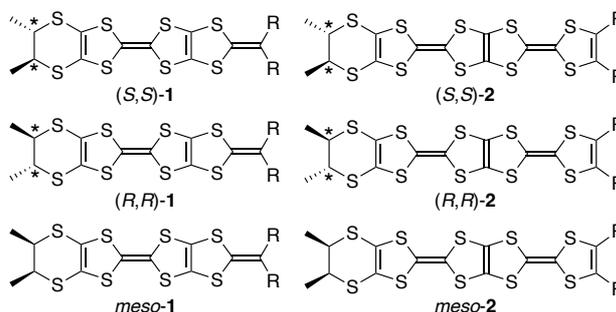


2. 研究の目的

本研究の目的は反転対称性が欠如したキラルな有機超伝導体を創出し、次世代の有機ナノエレクトロニクス技術に応用できる材料を見いだすことである。反転対称性が欠如したキラルな超伝導体が組み込まれた電子デバイスを利用することで、様々な電子機器の省電力化に貢献できる。また、有機材料を用いることで希少金属の利用による材料枯渇問題を解決することが可能である。したがって将来的に、我々の生活を豊かにするスマート社会の実現に貢献する物質や技術を多面的に提供することができる。

3. 研究の方法

不斉炭素(化合物中の*で示す炭素)を有する置換基としてジメチルエチレンジチオ基に着目して、標的分子として新規電子供与体 **1** および **2** を設計した。これらの標的分子を合成し、紫外可視吸収スペクトル(UV-vis)、円二色性(CD)スペクトル、サイクリックボルタンメトリー(CV)、理論計算等によって、分子の性質を実験



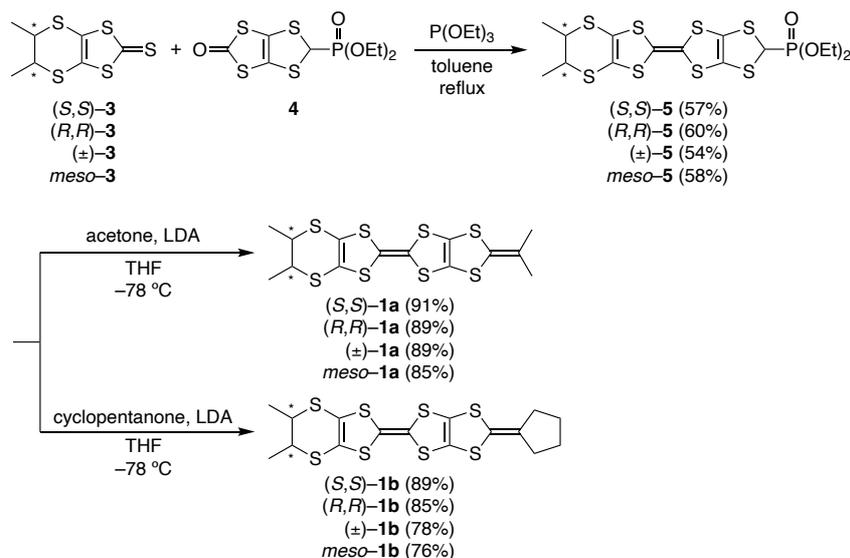
的・理論的に明らかにした。新規電子供与体 **1** および **2** を用いて反転対称性が欠如したキラルな導電性有機結晶の作製を行った。その結晶構造と物性をX線結晶構造解析、バンド計算、電気抵抗測定によって明らかにした。

4. 研究成果

(1) 不斉炭素を有する新規電子供与体の合成

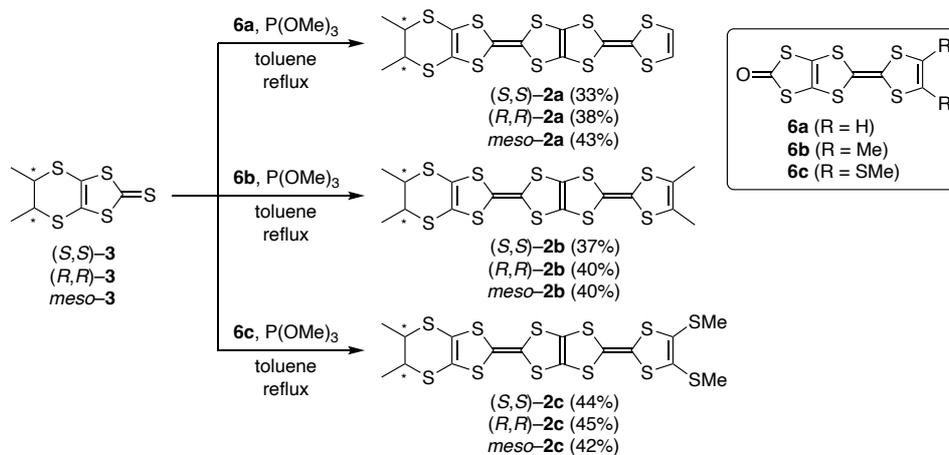
標的分子の新規電子供与体 **1a** (R = CH₃) および **1b** (2R = (CH₂)₄) を Scheme 1 にしたがって合成した。既知化合物 **3** の各立体異性体と化合物 **4** を亜りん酸トリエチル(P(OEt)₃)を用いて反応さ

せることで、化合物 **5** の各立体異性体を 54–60% の収率で得た。得られた化合物 **5** とアセトンまたはシクロペンタノンの混合溶液に $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で LDA を加えて、ホーナー・ワズワース・エモンズ反応させることで、対応する標的分子 **1a** を 85–91%、**1b** を 76–89% の収率で得た。



Scheme 1. Synthesis of **1**.

また、Scheme 2 にしたがって標的分子 **2** を合成した。化合物 **3** の各立体異性体と各置換基に対応する化合物 **6a–c** (**a**: R = H; **b**: R = Me; **c**: R = SMe) を、還流トルエン中垂りん酸トリメチル ($\text{P}(\text{OMe})_3$) を用いて反応させ、新規ドナー (S,S) -、 (R,R) -、*meso*-**2a–c** を 33–45% の収率で得た。



Scheme 2. Synthesis of **2**.

(2) 新規電子供与体の特性評価

合成した標的分子のキラリティーの有無を確認するため、円二色性(CD)スペクトルによる光学的性質を調査した。 (S,S) -、 (R,R) -**1a,b** および (S,S) -、 (R,R) -**2c** の CD スペクトルを 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液 ($0.10 \times 10^{-3}\text{ M}$) で測定した。その結果、各光学異性体の対において正負の CD ピークが観測された。この結果、 (S,S) -、 (R,R) -**1a,b** および (S,S) -、 (R,R) -**2c** がキラリティーを有することが示された。一方、 (S,S) -、 (R,R) -**2a,b** はいずれも CD スペクトル測定に適した有機溶媒に対する溶解性が乏しく測定を断念した。しかしながら、 (S,S) -、 (R,R) -**1a,b** および (S,S) -、 (R,R) -**2c** と同じ立体の原料 **3** を用いて同じ反応経路で合成しているため、キラリティーを有することが示唆される。

電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー(CV)法で調査した。**1a,b** の各立体異性体はいずれも 3 対の 1 電子酸化還元波を示し、ほぼ同等の酸化還元電位を示した。したがって、不斉

部位の立体構造の違いによる酸化還元電位への影響は見られなかった。また、**2a-c** の各立体異性体は 4 対の 1 電子酸化還元波を示した。**2a** (R = H) と **2c** (R = SMe) の第一酸化還元電位を比較すると電子求引基であるメチルチオ(SMe)基が置換した **2c** の方が高電位に観測された。**2a** (R = H) と **2b** (R = Me) の第一酸化還元電位を比較すると電子供与基であるメチル(Me)基が置換した **2b** の方が低電位に観測された。また、**1a,b** 同様に、不斉部位の立体構造の違いによる酸化還元電位への影響は見られなかった。

(3) 反転対称性が欠如した導電性有機結晶の作製と構造・物性解析

合成した標的分子 (*S,S*)-, (*R,R*)-, (\pm)-, *meso*-**1a,b** および (*S,S*)-, (*R,R*)-, *meso*-**2a-c** を用いてラジカルカチオン塩の単結晶作製を検討した。新たに 35 種類の導電性有機結晶の作製に成功し、そのうち 19 種類の結晶について単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した。本成果報告書ではその一部について詳細を示す。

電解結晶化法により、(*S,S*)-, (*R,R*)-, (\pm)-**1a** の AsF_6^- 塩が黒色板状結晶として得られた。(*S,S*)-, (*R,R*)-, (\pm)-**1a** と対イオンの AsF_6^- との化学量論はいずれの塩においても 2:1 である。すなわち、**1a** の形式電荷は +0.5 であり、**1a** は部分酸化状態をとっている。Figure 1 にこれらの塩の概要を示す。(*S,S*)-, (*R,R*)-, (\pm)-**1a** の AsF_6^- 塩はいずれも室温から低温(2 K または 7 K)まで金属的な性質を保持する。しかしながら、アキラルなラセミ体((\pm)-**1a**)を成分とする塩の方が、キラルな(*S,S*)-, (*R,R*)-**1a** を成分とする塩よりも抵抗率の絶対値が高くなっている。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、(*S,S*)-, (*R,R*)-**1a** の AsF_6^- 塩は反転対称性が欠如した空間群 $P1$ で結晶化していることが明らかになった。一方、ラセミ体((\pm)-**1a**)の AsF_6^- 塩は反転対称性を有する空間群 $P\bar{1}$ に属している。また、ジメチルエチレンジチオ基の不斉炭素原子(メチン部位)はディスオーダーしている。このことはアキラルな(\pm)-**1a** の AsF_6^- 塩はラセミ固溶体であることを示している。この構造の乱れが(*S,S*)-, (*R,R*)-**1a** の AsF_6^- 塩よりも高抵抗になっている要因であると考えられる。結晶構造に基づいて計算したフェルミ面は二次元的であり、低温まで金属的な挙動を示したことと一致している。

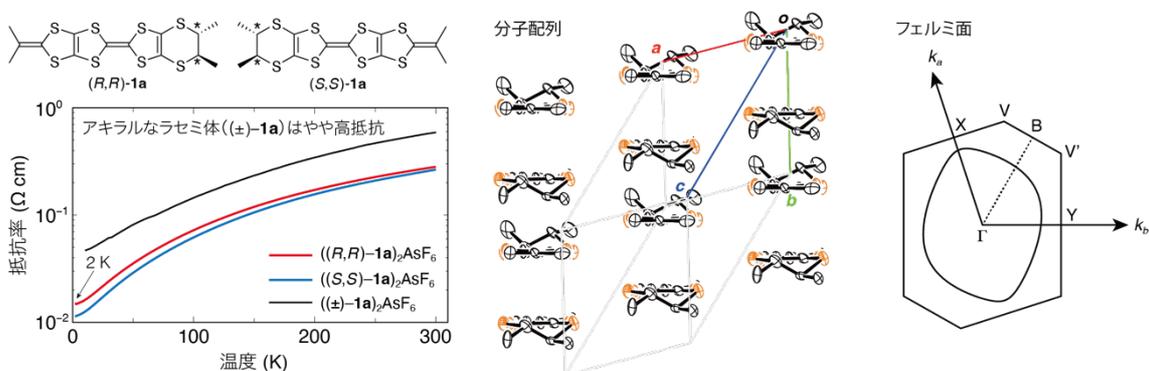


Figure 1. Conducting, structural, and electronic properties of (*S,S*)-, (*R,R*)-, and (\pm)-**1a** salts with the AsF_6^- anion.

(*S,S*)-, (*R,R*)-, (\pm)-, *meso*-**1a,b** を成分とするほとんどのラジカルカチオン塩は、前述の **1a** の AsF_6^- 塩同様に低温まで金属的な挙動を示した。一方、(*S,S*)-, (*R,R*)-, *meso*-**2a-c** を成分とするラジカルカチオン塩からは、極低温まで金属的な物質や半導体的な物質が得られている。多様な物性を示す塩が得られているが、現在のところ超伝導を示す物質の開発には至っていない。

(4) 今後の展望

不斉炭素を導入した電子供与体を成分とする導電性有機結晶の多くは半導体的な振る舞いを示すことが報告されている。本研究で得られた極低温まで金属的な導電性有機結晶の研究から、キラルな有機超伝導体の開発に向けて有効な分子設計指針が示された。その設計指針に基づいた新規分子の開発を進めることで、キラルな有機超伝導体が創出されると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Misaki Yohji, Noda Shigenobu, Kato Minami, Yamauchi Tomokazu, Oshima Toko, Yoshimura Aya, Shirahata Takashi, Yao Masaru	4. 巻 13
2. 論文標題 Fused Tetrathiafulvalene and Benzoquinone Triads: Organic Positive Electrode Materials Based on a Dual Redox System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 2312 ~ 2320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202000178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Misaki Yohji, Yoshimura Aya, Henmi Keisuke, Kimura Hitoshi, Sakakibara Ryo, Ochi Rika, Shirahata Takashi, Yorimitsu Hideki	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of Peripherally Arylated Tetrathiafulvalenes Extended with an Anthraquinoid Spacer via Pd-Catalyzed C ² H Arylation and Construction of a Double-Helical Cobalt-Based Metal-Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 326 ~ 331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1707177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kinoshita Naoya, Suzuki Kento, bin Alias Mohamad Safuwan, Shirahata Takashi, Misaki Yohji, Yamada Jun-ichi	4. 巻 94
2. 論文標題 Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-Substituted DTDA-TTP and DTDH-TTP	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1273 ~ 1284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shirahata Takashi, Ikeda Masahide, Watadzu Hiroshi, Fujiwara Hideki, Maruyama Takashi, Yamabe Tokio, Misaki Yohji	4. 巻 94
2. 論文標題 Organic Conductors with Narrow Bandwidth Based on 2-(Pyran-4-ylidene)-1,3-dithiole	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1331 ~ 1339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kinoshita Naoya, Shirahata Takashi, Misaki Yohji	4. 巻 48
2. 論文標題 Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-substituted ST-STP	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 985 ~ 988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190383	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計23件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yusuke Shiroshita, THI THUY DUNG HOA, Shota Hanagami, Masahiro Fujisaki, Naoya Kinoshita, Takashi Shirahata, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Yohji Misaki
2. 発表標題 Magnetic Properties of Cobalt Complexes Coordinated with Pyridine Ligand with DT-TTF Moiety
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 拳士, 木下 直哉, 白旗 崇, 山田 順一, 御崎 洋二
2. 発表標題 エチル基が置換した 縮小型TTPドナーを用いた分子性導体の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤崎 真広, 王 彦, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 フルオレン部位を含むDT-TTF誘導体の合成および電荷移動塩の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木下 直哉, 丸山 敦也, 白旗 崇, 加藤 礼三, 崔 亨波, 御崎 洋二
2. 発表標題 TTFとTSFからなる新規トライアド分子に基づいた分子性導体の合成、構造と物性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下 直哉, 白旗 崇, 御崎 洋二
2. 発表標題 DM-TTP系導体における金属 - 金属構造相転移
3. 学会等名 第13回分子科学討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Shiroshita, THI THUY DUNG HOA, Shota Hanagami, Masahiro Fujisaki, Naoya Kinoshita, Takashi Shirahata, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Yohji Misaki
2. 発表標題 Magnetic Properties of Cobalt Complexes Coordinated with Pyridine Ligand with DT-TTF Moiety
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 拳士, 木下 直哉, 白旗 崇, 山田 順一, 御崎 洋二
2. 発表標題 メチル基が置換した 縮小型TTPドナーを用いた分子性導体の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学教育研究者要覧(白旗 崇)
<https://yoran.office.ehime-u.ac.jp/Profiles/6/0000590/profile.html>

白旗 崇 (Takashi Shirahata) -マイポータル - researchmap
<https://researchmap.jp/7000014812>

愛媛大学工学部応用化学科 構造有機化学研究室
<http://www.misaki-lab.jp>

愛媛大学教育研究者要覧
<http://yoran.office.ehime-u.ac.jp/profile/ja.c8a0aa8e8502e82460392a0d922b9077.html>

researchmap
<https://researchmap.jp/7000014812>

愛媛大学工学部応用化学科 構造有機化学研究室
<http://www.misaki-lab.jp>

ORCID
<https://orcid.org/0000-0003-0899-3767>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	御崎 洋二 (Misaki Yohji)		
研究協力者	吉村 彩 (Yoshimura Aya)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------