

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05642

研究課題名(和文)ハロゲン元素の特性を協同的に利用した電気伝導性光沢材料の開発

研究課題名(英文) Development of electric conductive and lustrous materials synergetically using halogen features

研究代表者

松本 祥治 (MATSUMOTO, Shoji)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50302534

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)：ヨウ素原子を導入したチオアミジウム塩およびチアゾロイソキノリニウム塩，さらに双性イオン化合物であるチアゾリウム-3-オラートを合成し，電気伝導性と光沢能について検討した。その結果，いずれの化合物においても光沢能は見られなかったが，電気伝導性が確認された。とくに，チアゾロイソキノリニウム塩化合物ではハロゲン結合の相違による電気伝導性への影響を明らかにした。また，光沢能が確認されていた化合物のヘテロ原子を変更したヒドロキシイミダゾピリジニウム化合物について，ヨウ素との接触により光沢能は発現しなかったものの10の⁻³乗 S/cmという高い電気伝導度が得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は，ヨウ素の酸化能とハロゲン結合能を協同的に利用することで電気伝導性を達成しており，さらにハロゲン結合の変化が物理的性質に影響を与えたことを示した初めての事例である。このことで，ハロゲン結合が単なる結合様式の一つにとどまらず，物性変化へも強く関与することを示すことができた。また，多様な骨格へと研究を広げることで，非金属による電気伝導性材料開発への多くの知見が得られた。主にヨウ素について研究することで，日本由来の資源であるヨウ素の有効活用とポテンシャルについて発信することができた。

研究成果の概要(英文)：We synthesized thioamidium salts, thiazoloisoquinolinium salts, and thiazolium-3-olate bearing iodine atom. By investigation of their electric conductivity with or without iodine vapor, we found that all compounds showed the electric conductivity over 10 to the power of ⁻⁹ S/cm under iodine vapor conditions. We revealed that the halogen-halogen interactions in the crystal structures were important to increase the electric conductivity. Unfortunately, we could not obtain the lustrous compounds with or without contacting iodine molecules. We also investigated the hydroxyimidazopyridinium zwitterions which was converted sulfur atom into nitrogen atom in the compound with lustrous color under the complexation of iodine molecules. Although the hydroxyimidazopyridinium compounds did not show the lustrous color, the compounds gave higher electric conductivity (10 to the power of ⁻³ S/cm) than the compounds with sulfur atom (10 to the power of ⁻⁶ S/cm) under iodine vapor conditions.

研究分野：合成有機化学・機能材料科学

キーワード：電気伝導性 ハロゲン結合 ヨウ素 チオアミジウム塩 チアゾロイソキノリニウム塩 チアゾリウム-3-オラート ヒドロキシイミダゾピリジニウム 双性イオン

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

ハロゲン結合は近年注目されている相互作用であり、ハロゲン原子に生じる正電荷領域である σ -ホールを用いてハロゲン原子とルイス塩基間で構築される。水素結合に匹敵する強さを持つことから、新たな相互作用としてさまざまな分野での研究が盛んに行われていた。機能性材料への応用も検討されており、研究開始当初でも分子認識やゲル化、電気伝導性材料などについての報告があった。しかしながら、これらの研究は集合体の構造構築にハロゲン結合を利用しているものがほとんどであり、ハロゲン元素のほかの特性にも注目した研究は少なかった。

ハロゲン元素は高い電気陰性度を示すため、電子受容特性はその特徴の一つといえる。例えば、ヨウ素分子の電子受容特性が利用されて、ポリアセチレンに電気伝導性が付与されている。研究開始当初でも、ハロゲン結合を電気伝導性材料へ利用した例は複数あったが、構造構築に利用されるものがほとんどで、ハロゲン結合を担っている部分が電気伝導性にも利用される報告は極めてわずかであった。

一方、金属光沢を示す有機化合物の研究は、報告者も携わった 2002 年の発表を端緒に継続的に報告がなされている。そのなかでも、高分子やオリゴマーを用いた研究が主であった。さらに、電気伝導性の発現について報告されているものもあったものの、低分子化合物で金属光沢を達成した例はわずかであり、電気伝導性まで付与されたものはほとんど皆無であった。

ハロゲン元素のひとつであるヨウ素は日本が世界の産出量の約 25% を占める重要な元素である。研究開始当初は日本が海外から機能性を持たせたヨウ素化合物を輸入する状態であり、日本国内からも高付加価値なヨウ素化合物の創出が求められる状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、ハロゲン元素の σ -ホール形成と高い電気陰性度という特性を協同的に利用した電気伝導性材料の開発を目的とした。さらに、ヨウ素の重要性からハロゲン原子としてヨウ素に着目して研究を進めることとした。 σ -ホール形成は、電子求引性の構造に組み込まれたハロゲン原子に対して有効であることから、カチオン性の構造へのヨウ素原子導入によるハロゲン結合が利用された構造体構築を目指した。さらに、ヨウ素の電子受容能を利用するために、ヨウ素分子をドーパ剤（酸化剤）として利用することによる電気伝導性発現を目指すことで、構造体構築と電子的特性付与でのハロゲン原子の活用を目指した。カチオン性低分子材料におけるハロゲン結合形成能や電気伝導性への影響について検討することで、高い電気伝導性を発現する原理の究明を目指すこととした。低分子材料における金属光沢発現についてはまだ設計指針などはないことから、過去に報告者が見出している低分子電気伝導性光沢物質に類似させることで、光沢発現も目指した。

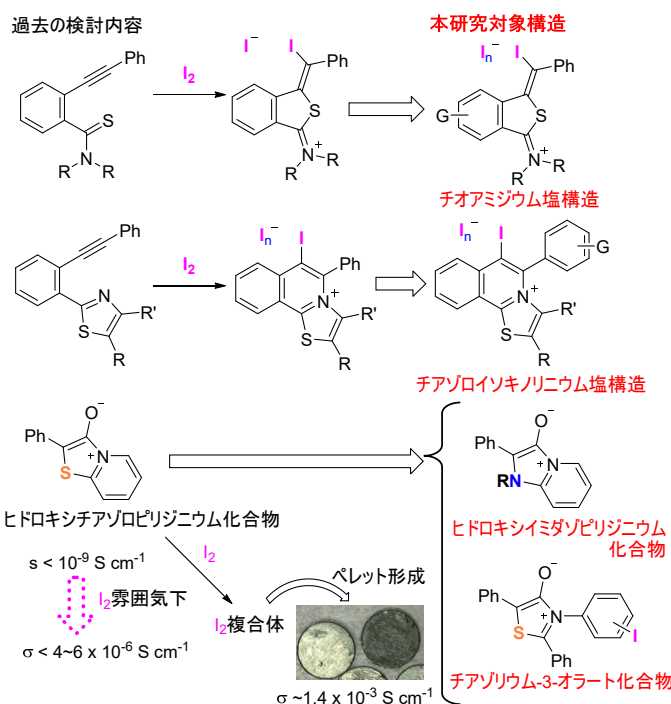
3. 研究の方法

目的を達成するために、以下の点に注目して検討し、研究を行った。

(1) 対象化合物とその合成方法の選定

ヨウ素置換基を導入したカチオン性の構造を構築するため、ヨウ素環化反応を利用した合成方法を利用した。報告者によりすでにヨウ素環化反応でイオン性化合物が合成可能であることを見出している構造として、チオアミジウム塩およびチアゾロイソキノリニウム塩構造について、置換基を導入もしくは変更した化合物について合成した。

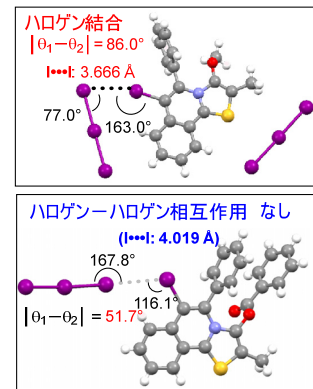
また、報告者が見出していた低分子電気伝導性光沢物質であると類似の構造も対象化合物とすることで、光沢についての知見も得ることも検討することとした。そのため、過去に検討していた双性イオン構造であるヒドロキシチアゾロピリジニウム化合物の硫黄原子を窒素原子に変更したヒドロキシイミダゾピリジニウム化合物を合成することとした。窒素原子に変換することで新たに置換基を導入可能な箇所が増えるため、より広範な検討が可能となると期待した。さらに、ヨウ素置換基の導入を容易にするために、縮環構造を解いたチアゾリウム-3-オラート化合物についても合成した。



(2) 単結晶X線構造解析によるハロゲン結合の解明

過去のチアゾロイソキノリニウム塩構造における検討では、単結晶X線構造解析によりヨウ素-ヨウ素間に2種類の相互作用(ハロゲン結合とハロゲン-ハロゲン相互作用)が生じることを見出している。そのため、単結晶X線構造解析はハロゲン結合についての知見を得るうえで重要な手法となる。そのため、単結晶の作製と単結晶X線構造解析によりハロゲン結合について検討することとした。とくに置換基にルイス塩基性の構造を有するものを導入した場合、置換基とヨウ素原子間でのハロゲン結合も期待できることから、ハロゲン結合の解明とともに多様な構造体の構築についての知見も得られると考えた。

過去の検討内容



単結晶X線構造解析

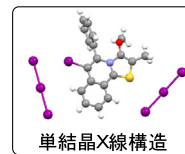
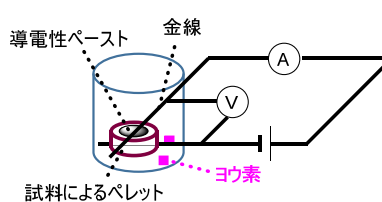
↑
ハロゲン結合解明に利用

(3) 二端子法による電気伝導度の調査と計算科学的手法を用いた解明

過去の検討に倣い、二端子法による電気伝導度の調査を行うこととした。この手法は、試料をペレット状にして導電性ペーストを介して金線と接触させ、直流電流を流すことで得られる抵抗値を用いて電気伝導度を測定する方法である。化合物の本質的な物性であるバルク抵抗と粒子間の抵抗である界面抵抗が含まれたものとなるが、より実用的な状態を想定した値を得るために、この手法を採用した。さらに、過去の研究において、ペレットを作製することで光沢をより明確に認識することができたため、光沢能の確認も同時に行えると考えた。化合物そのものだけでなく、ヨウ素雰囲気下にするこでの電気伝導度も測定した。

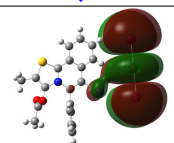
電気伝導性が確認され、さらに単結晶X線構造が明らかになった化合物に対して、計算科学的手法による電気伝導性発現の理由について解明を検討した。とくに、ハロゲン結合に注目して検討を行うことで、ハロゲン元素の協同的な効果を発揮させるための原理の解明につながると考えた。

二端子法による電気伝導度測定



↓
計算科学的手法

分子軌道や軌道エネルギーなどから電気伝導性発現とハロゲン結合の関係について知見を得る

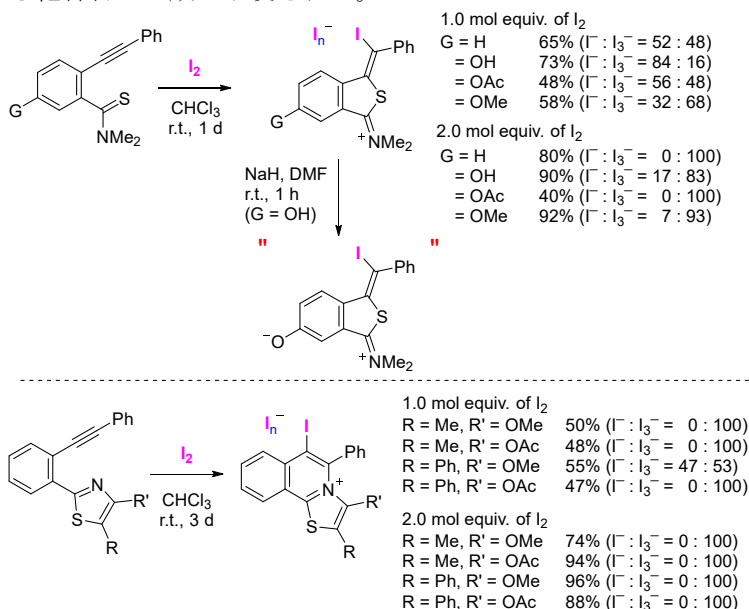


4. 研究成果

(1) 対象化合物の合成

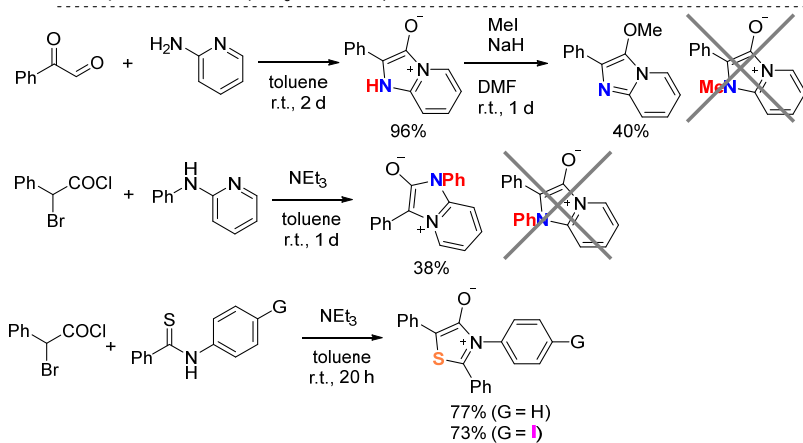
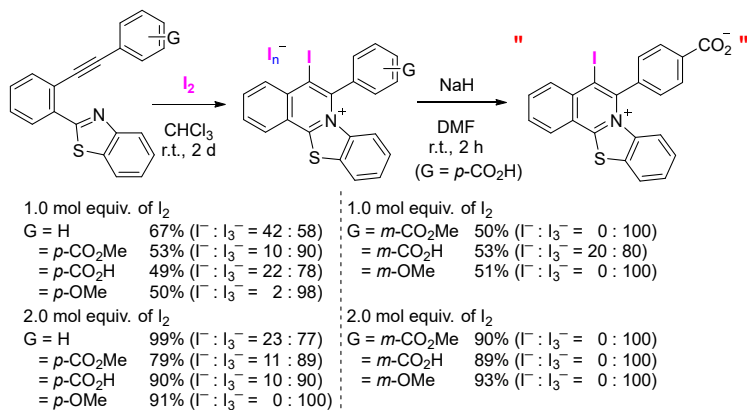
ヨウ素環化反応により、種々の置換基を有したチオアミジウム塩およびチアゾロイソキノリニウム塩を合成した。この反応では対アニオンとしてI⁻およびI₃⁻の化合物が得られるが、チオアミジウム塩については置換基の電子供与性が高まるに従って、I₃⁻の比率が大きくなる傾向が見出され、ヨウ素の当量を増やすことでI₃⁻の比率を大幅に向上できた。興味深いことに、水酸基を導入した際にも、プロトンの脱離は起こらずに塩構造として得られた。さらに、置換基を酸素アニオン(オラート)へと変換することで、双性イオン構造の構築も目指したところ、水酸基を有する化合物において該当する化合物の生成が示唆された。

チアゾロイソキノリニウム塩については、I₃⁻の比率が高く得られた。とくに、チアゾール構造をもつ基質においては多くの場合、1当量のヨウ素を用いた場合にもほぼ定量的にI₃⁻の化合物が得られた。ベンゾチアゾール構造をもつ基質では、メタ位に置換基をもつ場合にその傾向が顕著であり、パラ位に置換基をもつ場合では、置換基が導入されることでI₃⁻の比率が高くなった。いずれの化合物でも、2当量のヨウ素を用いることでI₃⁻の比率がさらに向上した。カルボキシル基を有する化合物の場合でも、プロトンの脱離は起こら



ずに塩構造として得られた。また、塩基による脱プロトン化についても検討した結果、双性イオン化合物の生成が示唆された。

ヒドロキシイミダゾリウムの合成について、窒素上の置換基が水素の化合物は既報に従い合成できたが、得られた化合物を足掛かりとした置換基導入はできなかった。例えばメチル基導入検討の結果、窒素上ではなく酸素上にメチル基が導入された化合物が得られた。また、窒素上にフェニル基を有する化合物の合成を、 α -ハロフェニル酢酸誘導体を用いる方法にて検討したところ、構造異性体が生成した。チアゾリウム-3-オラート誘導体の合成について、 α -ハロフェニル酢酸誘導体を用いて検討した結果、ヨウ素置換基を導入した双性イオン化合物を合成することができた。



(2) 結晶構造解明

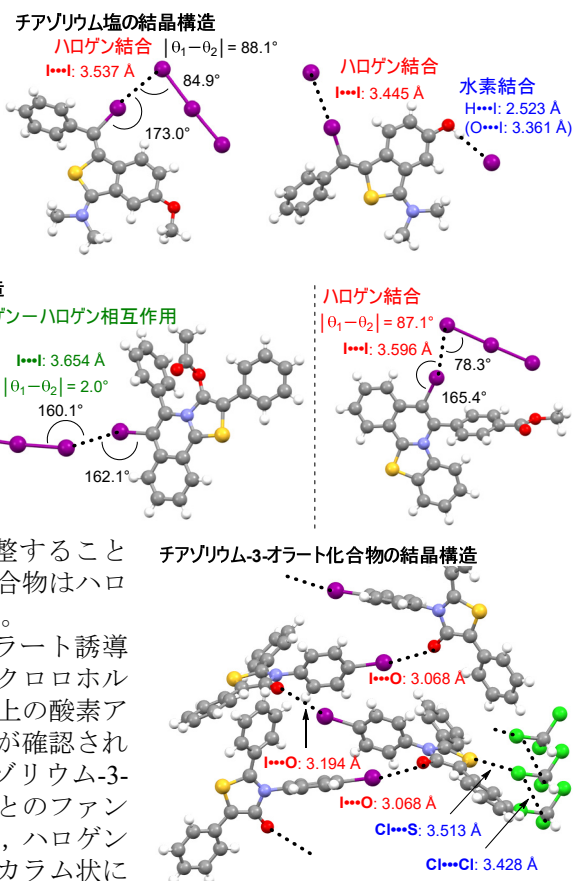
得られた化合物について、単結晶X線構造解析による結晶構造の決定を行った。

チオアミジウム塩およびチアゾロイソキノリニウム塩では、いずれも対アニオンとカチオンに含まれるヨウ素原子の間に有意な相互作用が確認できた。チオアミジウム塩では、水酸基を有する化合物において対アニオンが I⁻ の化合物の解析ができたが、ハロゲン結合に加えて対アニオンと水酸基による水素結合も確認された。このことから、HI として脱離することで双性イオン構造となることも可能であるにも関わらず塩構造を保っており、ハロゲン結合によって I⁻ が補足されていることが原因であることが明らかになった。

チアゾロイソキノリニウム塩の結晶構造では対アニオンが I₃⁻ の化合物の結晶構造解析に成功し、チアゾール環上の置換基がメチル基の化合物ではハロゲン結合を、フェニル基の化合物ではハロゲン-ハロゲン相互作用を有する結晶構造が得られた。このように、置換

基を変えることでハロゲン間の結合様式を調整することに成功した。ベンゾチアゾール構造を有する化合物はハロゲン結合を形成していることが明らかとなった。

ヨウ素置換基を導入したチアゾリウム-3-オラート誘導体の単結晶構造解析にも成功した。0.5 分子のクロロホルムを含む共結晶として得られ、双性イオン構造上の酸素アニオン（オラート）とヨウ素間でハロゲン結合が確認された。さらに、取り込まれたクロロホルムがチアゾリウム-3-オラートの硫黄原子、および別のクロロホルムとのファンデルワールス半径を割り込む距離を示しており、ハロゲン結合が示唆された。また、クロロホルム分子はカラム状に存在していることが明らかになった。



(3) 電気伝導度測定

得られた化合物の電気伝導度を測定した。いずれの化合物も化合物単体では電気伝導性を示さなかったが、ヨウ素雰囲気下に置くことで電気伝導性を発現した。

チオアミジウム塩では、置換基を導入した化合物が無置換の化合物よりも電気伝導度が向上することが明らかとなった。また、対アニオンについて注目すると、 I_3^- の比率が大きいほうが電気伝導度も高いことが示された。とくに、水酸基やアセトキシ基を導入した化合物では 10^{-6} S/cm の電気伝導性を示した。また、脱プロトン化により得られた双性イオン構造を有する化合物についても検討したところ、ヨウ素雰囲気下において 10^{-6} S/cm 程度の電気伝導度を示した。

チオアミジウム塩の電気伝導度 (ヨウ素雰囲気下)

G	$\Gamma : I_3^-$	σ (S/cm ⁻¹)
H	0 : 100	2.79×10^{-8}
OH	84 : 16	2.42×10^{-6}
OH	17 : 83	7.85×10^{-6}
OAc	56 : 44	2.31×10^{-7}
OAc	0 : 100	5.75×10^{-6}
OMe	32 : 68	2.74×10^{-7}
OMe	7 : 93	5.17×10^{-7}

5.45 x 10⁻⁶ (S/cm⁻¹)

チアゾロイソキノリニウム塩では、チアゾール環を有する化合物において顕著な置換基効果がみられ、フェニル基を有する化合物で高い電気伝導度が得られることが明らかとなった。また、アセトキシ基を有する化合物で 10^{-4} S/cm という高い電気伝導度を達成した。ベンゾチアゾール環を有する化合物では、置換基導入によって電気伝導性の向上が見られた。置換位置および置換基の種類で明確な傾向はみられなかったが、最大で 10^{-6} S/cm 程度の電気伝導度を示した。双性イオン構造とした化合物についても検討したところ、 10^{-4} S/cm という高い電気伝導度を得ることができた。

チアゾロイソキノリニウム塩の電気伝導度 (ヨウ素雰囲気下)

G	$\Gamma : I_3^-$	σ (S/cm ⁻¹)
R = Me, R' = OMe		1.53×10^{-8}
R = Me, R' = OAc		3.84×10^{-8}
R = Ph, R' = OMe		1.27×10^{-6}
R = Ph, R' = OAc		4.23×10^{-4}

ハロゲン結合
ハロゲン-ハロゲン相互作用

G	$\Gamma : I_3^-$	σ (S/cm ⁻¹)
H	23 : 77	1.30×10^{-8}
p-CO ₂ Me	10 : 90	2.13×10^{-8}
p-CO ₂ H	10 : 90	1.32×10^{-7}
p-OMe	0 : 100	1.63×10^{-7}
m-CO ₂ Me	0 : 100	8.28×10^{-6}
m-CO ₂ H	0 : 100	7.22×10^{-8}
p-OMe	0 : 100	2.78×10^{-8}

1.29 x 10⁻⁴ (S/cm⁻¹)

チオアミジウム塩およびチアゾロイソキノリニウム塩では、ヨウ素雰囲気から大気下に戻すとその電気伝導度が低下することが示され、ヨウ素による可逆的な酸化・還元過程によって電気伝導性が発現することが示唆された。また、光学的性質についても調査したが、光沢を示す化合物はなく、ヨウ素との複合体形成についても困難であった。

ヒドロキシイミダゾリウム化合物では、いずれの化合物でもヨウ素雰囲気下において電気伝導性が発現し、 10^{-5} S/cm を超える電気伝導度を示すことを見出した。とくに、開始当初に電気伝導性を確認していた化合物の硫黄原子を窒素原子に置き換えた化合物において、 10^{-3} S/cm 程度の電気伝導度を達成した。さらに、これらの化合物はヨウ素雰囲気下から大気下に戻しても電気伝導度が保持されることを見出した。そこで、ヨウ素との複合体化についても検討したところ、固体状態の化合物をヨウ素蒸気に曝すことで調整したサンプルにおいても、大気下でも良好な電気伝導度を示すことを明らかにした。ヨウ素蒸気に曝した化合物をペレット化したものでは残念ながら光沢は確認されなかった。

ヒドロキシイミダゾリウムの電気伝導度 (ヨウ素雰囲気下)

2.1×10^{-3} (S/cm ⁻¹)	6.0×10^{-6} (S/cm ⁻¹)	1.2×10^{-5} (S/cm ⁻¹)	9.6×10^{-6} (S/cm ⁻¹)

いずれもヨウ素雰囲気下から大気下に変えてもほぼ維持される

7.8×10^{-4} (S/cm⁻¹)
[大気下]
※光沢は確認できず

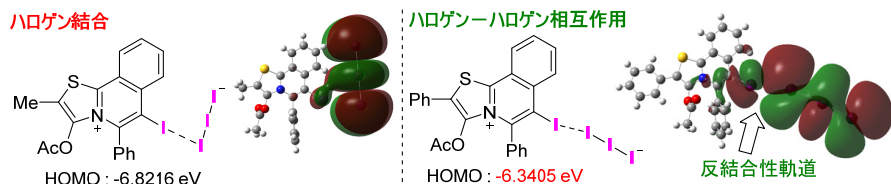
チアゾリウム-3-オラート化合物では、高い電気伝導度は得られなかったが、ヨウ素置換基を導入することで、持続性はないもののヨウ素雰囲気下において電気伝導性が発現することを明らかにした。

チアゾリウム-3-オラートの電気伝導度 (ヨウ素雰囲気下)

G = H; $< 10^{-9}$ (S/cm ⁻¹)
G = I; 7.3×10^{-9} (S/cm ⁻¹)
[数時間]

(4) 計算科学による結晶構造と電気伝導度の評価

結晶構造と電気伝導度に明確な相関を示したチアゾール環を有するチアゾロイソキノリニウム塩にて検討した。結晶構造を用いて計算科学的手法で検討したところ、高い電気伝導性を示したハロゲン-ハロゲン相互作用をもつ化合物では、HOMO のエネルギー準位が高いことが明らかになった。さらに軌道に注目すると、ヨウ素原子間に反結合性の軌道が確認され、そのことでエネルギー準位が上昇していることを見出した。こうしたハロゲン-ハロゲン相互作用の違いがエネルギー準位、さらには電気伝導度という物性に影響していることを初めて示すことができた。



5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 MATSUMOTO Shoji, MARUMOTO Hayato, AKAZOME Motohiro, OTANI Yasuhiko, KAIHO Tatsuo	4. 巻 94
2. 論文標題 Chemoselective Reduction of α,β -Unsaturated Carbonyl and Carboxylic Compounds by Hydrogen Iodide	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 590 ~ 599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200341	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 MATSUMOTO Shoji, SUMIDA Ryuta, AKAZOME Motohiro	4. 巻 1264
2. 論文標題 Relationship between halogen-halogen interaction and electric conductivity in thiazolo[2,3-a]isoquinolin-7-ium triiodides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 133306 ~ 133306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2022.133306	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10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 永松拓人・赤染元浩・松本祥治
2. 発表標題 o-エチニルチオベンズアミド類のヨウ素による環状チオアミジウム塩形成における電子供与基の影響
3. 学会等名 第24回ヨウ学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 MATSUMOTO Shoji, SUMIDA Ryuta, TAN Sia Er, AKAZOME Motohiro
2. 発表標題 Crystal Structure and Electric Conductivity of Iodinated Thiazolo[2,3-a]isoquinolinium Salts
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Relationship between Electric Conductivity, Halogen-Halogen Interaction, and HOMO Energy in Iodinated Thiazolo[2,3-a]isoquinolinium Salts
3. 学会等名 2022 Symposium for the Promtion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 KONDO Satoshi, AKAZOME Motohiro, MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Iodine-mediated Cyclization of o-(Arylethynyl)phenylthiazoles with Substituents on Aryl Ring to Form Thiazoloisoquinolium Salts
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸本颯人・赤染元浩・海宝龍夫・松本祥治
2. 発表標題 ヨウ化水素を用いた , -不飽和カルボニル化合物の選択的還元反応の反応機構
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 NAKADA Ryohei, AKAZOME Motohiro, MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Modified Synthesis of Iododihydropyrrole by Iodine-mediated Cyclization
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 NAGAMATSU Takuto, AKAZOME Motohiro, MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Influence on Counter Anion of Cyclic Thioamidium Salts by Introduction Oxygen Functional Substituent in Iodine-mediated Cyclization of o-Ethynylthiobenzamide
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋山陽菜・赤染元浩・松本祥治
2. 発表標題 2-フェニル-1H-イミダゾ[1,2-a]ピリジ-4-ニウム-3-オラートおよび誘導体のヨウ素による電気伝導性発現
3. 学会等名 第25回ヨウ学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 KONDO Satoshi, AKAZOME Motohiro, MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Formation, Crystal Structure, and Electric Conductivity of 5-Iodobenzo[4,5]thiazolo[2,3-a]isoquinolin-7-ium Salts
3. 学会等名 5th International Symposium on Halogen Bonding (ISXB5) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 MATSUMOTO Shoji
2. 発表標題 Electric Conductivity of Iodinated Thiazolo[2,3-a]isoquinolinium Salts: Relationship Between Their Properties and Halogen-Halogen Interactions
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia (ICPAC KK 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------