

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：33919

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655045

研究課題名（和文）有機高分子超伝導体の開発

研究課題名（英文）Development of Polymeric Organic Superconductors

研究代表者

齋藤 軍治（SAITO GUNZI）

名城大学・総合研究所・教授

研究者番号：40132724

研究成果の概要（和文）：チオフエン誘導体のモノマー結晶に超高压を印加することにより、室温・高压下において固相重合反応が誘起できることを見出した。これにより、超伝導発現にとって重要な、高導電性で密に充填された高配向の有機高分子固体を得るユニークな手法を確立した。また、安定な固相重合反応を目指して、新規塩素置換チオフエンオリゴマーや、チオフエンオリゴマー誘導体を用いた電荷移動錯体を合成した。

研究成果の概要（英文）：We found a high-pressure induced solid-state polymerization of a thiophene derivative monomer. This finding offers a unique opportunity for obtaining highly conductive, closely packed and well-ordered organic polymer, which is crucial for the development of superconductivity. In pursuit of stable solid-state polymerization, we prepared single crystals of an unprecedented chloro-substituted thiophene oligomer and thiophene oligomer-based charge-transfer complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	0	2,400,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	240,000	3,440,000

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：超伝導、導電性高分子、固相重合、圧力、ポリチオフエン

1. 研究開始当初の背景

無機高分子超伝導体として(SN)_x ($T_c < 1$ K) や黒リン ($T_c = 10.7$ K, 29 GPa) が知られている。前者は擬 1 次元、後者は平面 2 次元で、次元性が T_c の決定因子と言える。これらは結晶性高分子である。低分子有機物での超伝導も結晶性材料でのみ発現し、研究代表者らが開発した BEDT-TTF を電子ドナーとした電荷移動 (CT) 錯体単結晶での 10 K 超や、C₆₀ を用いた CT 錯体での 38 K が最高の T_c である。超伝導体をポリマーに分散した系の超

伝導転移は非常にぼやけたものとなる。一方、有機高分子系では、金属挙動を示すのは doped ポリアニリンと doped ポリアセチレンのみで、ポリピロールやポリチオフエンは高導電性であるが金属挙動は示さない。高 T_c 超伝導体の開発には、1) 金属性を示すキャリアが多数存在すること、2) クーパー対形成ポテンシャルが大きいこと、3) クーパー対形成に関与する電子の状態密度が高いことが不可欠である。現状の高分子では構造秩序性が極めて悪いため、プロット状態が容易に破壊

され、クーパー対形成はほぼ不可能である。

2. 研究の目的

有機高分子はバンド幅が広く、ドーピング高分子の導電率は低分子系ラジカル塩に比べ2桁ほど大きいですが、構造秩序性は極めて悪い。本研究では、チオフェン系に焦点を絞り、(1)圧力印加によるチオフェン誘導体モノマーの室温固相重合反応や、(2)ハロゲン置換チオフェンオリゴマー結晶やチオフェンオリゴマーから成るCT錯体結晶を用いた固相重合反応、を駆使して、超伝導性を示す高配向または疑似結晶性高分子の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 超高压下での固相重合ならびに分光・物性測定

ダイヤモンドアンビルセルやキュービックアンビルセルを用いて、チオフェン誘導体モノマーの単結晶試料に室温で超高压を印加することにより、固相重合反応を狙う。また、IR・ラマンなどの分光測定により、生成物の同定および電子状態の解明を行う。さらに、ダイヤモンドアンビルセルやキュービックアンビルを用いた超高压下での伝導度測定装置を立ち上げ、超高压・低温下での伝導度測定により、超伝導探索を行う。

(2) 安定な固相重合を目指した新規分子ならびに電荷移動錯体開発

一般に、固相重合反応の過程で固体の結晶性は大きく劣化することが知られている。本研究では、相互作用によって結晶性が保持された固相重合反応を目指して、スタックを有するチオフェン誘導体オリゴマー結晶を合成する。具体的には、チオフェン骨格への塩素置換や、TCNQ誘導体とのCT錯体形成を行う。

4. 研究成果

(1) 超高压下での固相重合ならびに分光・物性測定

チオフェン誘導体モノマーの単結晶試料に室温で8 GPa程度の超高压を印加することにより、固相重合反応が起きることを見出した。図1にダイヤモンドアンビルを用いて、モノマー結晶への超高压を印加した時の様子を示す。チオフェン誘導体のモノマー結晶は無色であるが、8.5 GPa下では固相重合反応が誘起された結果、試料が黒変していることが分かる。この圧力重合についてより詳しく調べるために、ダイヤモンドアンビルセルを用いて8 GPaまでの高圧下および高圧印加後のIR、ラマン等の分光測定を行った。

本物質の固相重合反応が高温で起きるこ

とはすでに報告例がある。図2に圧力重合および熱重合した試料と重合前のモノマー試料のラマンスペクトルを示す。この結果から、高圧重合によってできた物質は、熱重合によるものと同じポリマーであることが分かった。

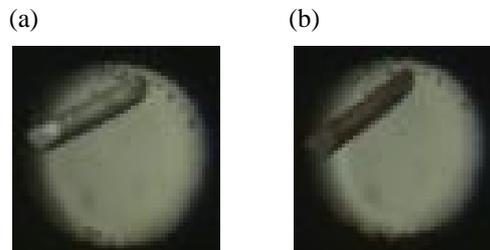


図1 ダイヤモンドアンビルを用いたモノマー結晶への超高压印加。(a) ほぼ常圧下でのモノマー結晶。(b) 8.5 GPa下でポリマー化した試料

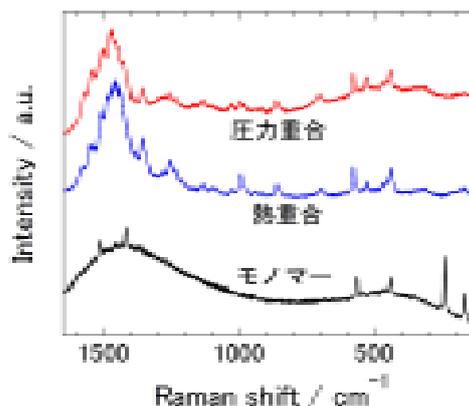


図2 圧力重合および熱重合した試料と重合前のモノマー試料のラマンスペクトル

熱重合では、高導電性ポリマーとなることが分かっている。したがって、熱重合と同様に高圧重合においても、化学結合が切れたハロゲンイオンが添加剤となり、セルフドーピングすることによって高導電性ポリマーとなっていることが示唆される。さらに、圧力下では常圧下よりも分子間距離が短くなっているため、導電性が向上すると考えられる。そこで、圧力重合を起こすと同時に電気伝導性の測定をin situで行う実験に挑戦した。

特に、我々が目指す超伝導を伝導度測定によって探索するために、キュービックアンビルを用いた超高压下での伝導度測定装置を立ち上げ、8 GPa・4 Kまでの超高压・低温下での伝導度測定が出来る環境を整えた。図3は実際に使用したキュービックアンビルと、圧力校正のために測定したビスマスを試料室内にセッティングしている様子である。

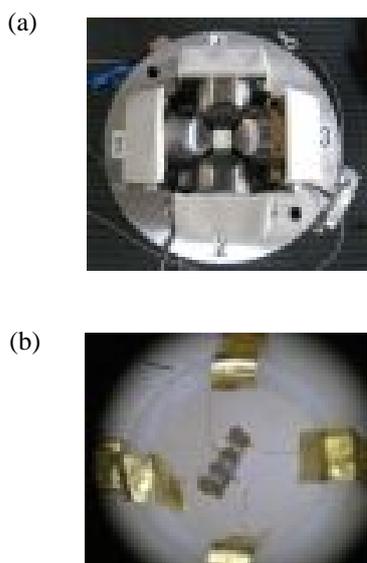


図3 (a) キュービックアンビルセル。(b) 圧力補正用のピスマスに電極を4つ取り付け、セル内にセッティングしている様子

この装置を用いて、実際にチオフェン誘導体のモノマー結晶に4端子を取り付け、圧力下での伝導度測定を行った。その結果、圧力媒体によっては、モノマー試料が溶解し、特に伝導度を測定する場合には、電極と試料との界面での接触抵抗が問題になることが分かった。すなわち、圧力媒体の選択が非常に重要であることが分かった。そこで、圧力媒体を使用せず、neatの試料を用いて、ダイヤモンドアンビルでじかに加圧する、超高压下での伝導度測定も試みた。

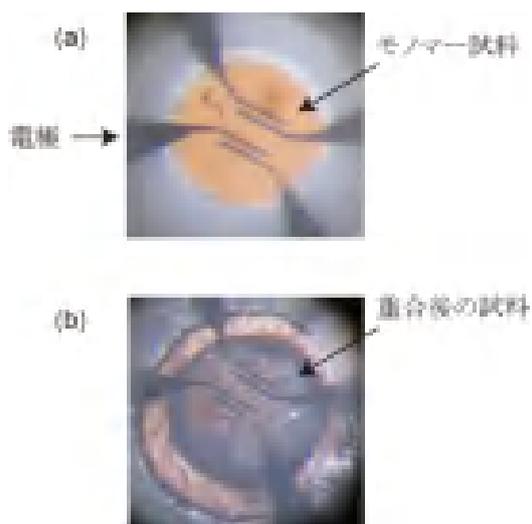


図4 ダイヤモンドアンビルを用いた neat 試料の4端子伝導度測定。(a) 低圧での重合前の様子、(b) 高圧重合後の様子

ダイヤモンドアンビルの場合、試料を観察できるため、重合の様子が分かるので都合がよい。実際の加圧前と加圧後の様子を図4に示す。高圧重合は確認できたが、電極と試料との接触が悪く、さらに、アンビルとガスケットの間で電線が断線するなどの問題が生じた。

現在までのところ、圧力重合を起こすと同時に電気伝導性の測定を *in situ*で行うことには成功していないが、超高压下での伝導度測定についての問題点が明らかになったため、一つ一つ問題点を解決しつつ超伝導探索を行っている。

(2) 安定な固相重合を目指した新規分子ならびに電荷移動錯体開発

図5に示す3種のTCNQ誘導体を用いて2,2':5',2''-ターチオフェン(3T)CT錯体を合成し、結晶構造解析に成功した。いずれも組成は1:1で、DA交互積層型スタックを形成しているが、加熱しても固相重合反応は進行しなかった。

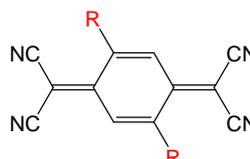


図5 TCNQ誘導体の分子構造 (R = H, F, Me)

各チオフェン環に2つの塩素が置換した3,5,3',4',3'',5''-ヘキサクロロ-2,2':5',2''-ターチオフェン(Cl₆-3T; 図6)の単結晶作製に成功した。井桁型の結晶構造をもつ3Tとは異なり、Cl₆-3T分子が*b*軸方向に均一スタックを形成している(図7; 面間距離は3.46 Å)。拡張Hückel近似を用いた計算では、積層方向におけるCl₆-3T分子間のHOMO軌道重なり

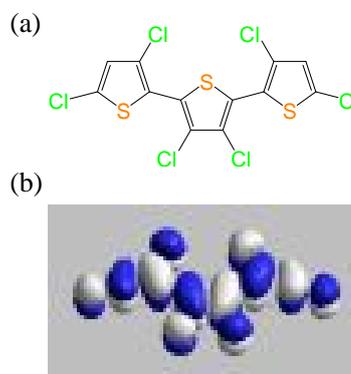


図6 (a) Cl₆-3Tの分子構造、(b) 半経験的分子軌道計算(PM3法)より求めたHOMO軌道分布

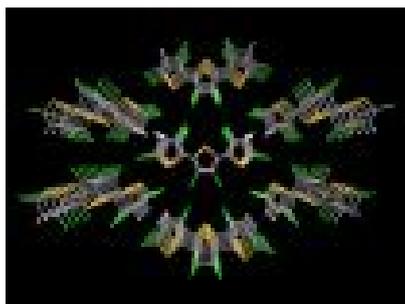


図7 Cl₆-3Tの積層構造

積分は 10.3×10^{-3} と非常に大きく、固相重合に成功した際には スタック方向にも伝導性を有する導電性ポリマーが期待できる。

ハロゲン置換チオフェン誘導体の固相重合では、化学結合が切れたハロゲンイオンが添加剤となり、固相重合反応が進行することが知られている。Cl₆-3T 結晶においては、既知ジハロゲン置換チオフェン誘導体とは異なり分子短軸方向に van der Waals (vdW) 半径和より短い Cl...Cl 原子間接触をもつことが分かった(図8)。この結果は、塩素脱離に起因する固相重合によって高次元ポリマーの形成が可能であることを示唆しており、現在は合成法の検討を行っている。

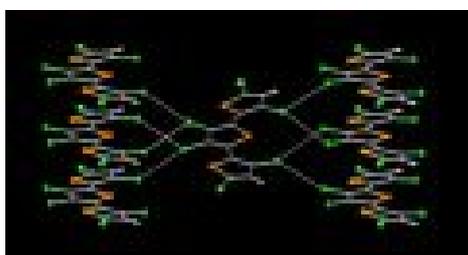


図8 Cl₆-3Tの分子短軸方向における分子間相互作用。灰色線は vdW 半径和よりも短い原子間接触を表す

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22件)

Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, Uniaxial Strain Effects on Mott and Superconducting Transitions in κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **80**, 074702/1-7 (2011).
DOI: 10.1143/JPSJ.80.074702

F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y.

Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, G. Saito, Uncovering the Magnetic and Non-magnetic Phases of a Quantum Spin Liquid, *Nature*, 査読有, **417**, 612-615 (2011).
DOI: 10.1038/nature09910

Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, Viscoelastic Nanocomposite Composed of Titania Nanosheets: Conductometric Sensitivity to Temperature, Humidity, and Photo Irradiation, *Dalton Trans.*, 査読有, **40**, 7291-7294 (2011).
DOI: 10.1039/C1DT10686D

Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, Shape Deformable Nanocomposite Composed of Manganese Oxide Nanosheets, *J. Mater. Chem.*, 査読有, **21**, 5863-5866 (2011).
DOI: 10.1039/c1jm10594a

G. Saito, H. Ikegami, Y. Yoshida, O. O. Drozdova, K. Nishimura, S. Horiuchi, H. Yamochi, A. Otsuka, T. Hiramatsu, M. Maesato, T. Nakamura, T. Akutagawa, T. Yumoto, Ionicity Phase Diagram of Trifluoromethyl-TCNQ (CF₃TCNQ) Charge Transfer Solids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83**, 1462-1480 (2010).
DOI: 10.1246/bcsj.20100102

Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, Pressure-induced Superconductivity and Mott Transition in Spin-liquid κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ Probed by ¹³C NMR, *Phys. Rev. B*, 査読有, **81**, 224508/1-5 (2010).
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224508

G. Saito, Y. Yoshida, 他11名, Preparation, Structures, and Physical Properties of Tetrakis(alkylthio)tetraselenafulvalene (TTC_n-TSeF, n = 1-15), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83**, 335-344 (2010).
DOI: 10.1246/bcsj.20090240

D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, A Two-dimensional Organic Metal Based on Fullerene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **49**, 4829-4832 (2010).
DOI: 10.1002/anie.201001463

[学会発表](計26件)

前里光彦, 川口玄太, 北川宏, 今久保達郎, 齋藤軍治, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S.

Brooks, (DIETSe)₂MX₄ [M = Fe, Ga, X = Cl, Br] の強磁場物性, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月24-27日, 関西学院大学

齋藤軍治, スピン三角格子に基づく新規スピン相(量子スピン液体)・金属相・超伝導相の開拓, 第2回統合物質シンポジウム「化学合成力と機能創出」, 2011年11月18日, 名古屋大学

前里光彦, 一軸性ひずみによる有機導体の物性制御, 第52回高圧討論会, 2011年11月9-11日, 沖縄キリスト教学院

G. Saito, Design of Triangular Spin Lattice and 2D Organic Metal of C₆₀, The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), 2011年9月25-30日, ポーランド ポズナン

Y. Yoshida, M. Maesato, T. Hiramatsu, H. Yamochi, G. Saito, Hydrogen-Bond Architectures of Protonated Nucleobases in Ni(dmit)₂ Salts, The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), 2011年9月25-30日, ポーランド ポズナン

M. Maesato, G. Kawaguchi, T. Imakubo, H. Kitagawa, G. Saito, Spin-Charge Coupling in a Series of (DIETSe)₂FeX₄, The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), 2011年9月25-30日, ポーランド ポズナン

吉田幸大, 前里光彦, 西村一國, 平松孝章, 矢持秀起, 齋藤軍治, プロトン化核酸塩基を用いたNi(dmit)₂分子の配列制御, 分子科学討論会, 2011年9月20-23日, 札幌コンベンションセンター

齋藤軍治, 有機導電体・超伝導体の開発と展開, 第1回π共役系有機エレクトロニクス材料の開発・応用に関する研究会, 2011年7月27日, 名古屋大学

Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, External-Field-Responsive Soft Materials: Ionic Liquid and Viscoelastic Nanocomposite, The 4th International Congress on Ionic Liquids (COIL-4), 2011年6月15-18日, 米国バージニア州

G. Saito, A. Otsuka, M. Maesato, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya, Two-dimensional Organic Metal Based on Fullerene, Pacificchem2010, 2010年12月15-20日, 米ハワイ州ホノルル

G. Saito, Y. Yoshida, H. Yamochi, T. Mori, H. Inokuchi, Preparation, Structures, and Physical Properties of Tetrakis(alkylchalcogeno)-tetrachalcogenafulvalene, Pacificchem2010, 2010年12月15-20日, 米ハワイ州ホノルル

前里光彦, 大塚晃弘, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya, 矢持秀起, 北川宏, 齋藤軍治, 2次元フラレン伝導体の物性, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月23-26日, 大阪府立大学

Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, L. Ouahab, H. Yoshida, N. Sato, Valence-Tautomeric Ionic Liquid Composed of Cobalt Bis(dioxolene) Complex Dianion, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010), 2010年7月4-9日, 京都国際会館

M. Maesato, D. V. Konarev, M. Sakata, A. Otsuka, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya, G. Saito, Physical Properties of All-Organic Layered Fullerene Conductor, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010), 2010年7月4-9日, 京都国際会館

〔図書〕(計3件)

「G. Saito, Y. Yoshida, Unimolecular and Supramolecular Electronics, Springer Verlag, 査読有, pp. 67-126 (2012).

G. Saito, Electrochemical Aspects of Ionic Liquids (2nd Edition), Wiley, 査読有, pp. 337-346 (2011).

Y. Yoshida, G. Saito, Ionic Liquids, Theory, Properties, New Approaches, InTech, 査読有, pp. 723-738 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 軍治 (SAITO GUNZI)
名城大学・総合研究所・教授
研究者番号: 40132724

(2) 研究分担者

吉田 幸大 (YOSHIDA YUKIHIRO)
名城大学・総合研究所・助教
研究者番号：10378870

前里 光彦 (MAESATO MITSUHIKO)
京都大学・理学研究科・助教
研究者番号：60324604

(3) 連携研究者

()

なし
研究者番号：