

平成 21 年 4 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750158

研究課題名（和文） プロトン非局在化を鍵とする新規有機導体の創製

研究課題名（英文） Synthesis of Novel Organic Conductors Triggered by Proton-delocalization

研究代表者

小林 由佳（KOBAYASHI, Yuka）

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：10424821

研究成果の概要：プロトン移動を伴う水素結合はその強い静電相互作用により結晶内での分子配列制御を担う重要な役割を担います。ところが近年、代表者らのグループは、水素結合の存在が配列制御のみならず、伝導性発現に大きく関与していることを見いだしました。本研究では、極めて活性の高いシラノールを用いてこの原理を拡張することを目的に致しました。かさ高い置換基を導入したシラノール誘導体を合成しましたが、シラノールの高い活性を制御することは困難でした。そこで、代表的なドナー分子であるテトラチアフルバレンに水素結合官能基を導入してプロトン移動を伴う水素結合を形成したところ、伝導性が発現し、さらに、低温領域においてプロトンと重水素の間で大きな同位体効果が発現することを見出しました。これは、プロトンが伝導性発現のメカニズムに大きく関与していることを示す強い証拠となります。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子

1. 研究開始当初の背景

有機半導体、有機ELを始めとする有機電子材料は、その軽量性や加工性の高さから、優れたデバイスとして極めて工業的

価値が認められています。学術的な観点に立つと、官能基変換によって自在に物性をコントロールできることから、望みの機能を合目的に創製できるという利

点があります。有機導体に関しては、その歴史は古く1950年代にペリレンと臭素との電荷移動錯体において伝導性が確認された後、テトラチアフルバレン(TTF)・テトラシアノキノジメタン(TCNQ)に代表される電荷移動錯体が次々と合成され、1980年には遂にテトラメチルテトラセレノフルバレン(TMTSF)が有機物として初めての超伝導体となりました。このように、華々しい歴史を有する分野である一方で、学術的な側面としては、現在においても合成されている有機導体の伝導メカニズムは、約60年前に発見されたペリレン・臭素電荷移動錯体とほとんど変わらないままであり、本質的にその延長線上にいただけなのであります。

2. 研究の目的

「有機結晶が電気を流すためには、ドナー分子とアクセプター分子間の電荷移動より他に方法はないのだろうか？伝導メカニズムの観点から新しい発想は創出し得ないのか？」

プロトン移動は燃料電池などの次世代のエネルギー源となる材料を生み出す重要な現象であると考えられています。ここでは主に溶液中でのプロトン移動を用いていますが、固体中においてもこの現象を利用した新規な有機伝導体が創製できるのではないかと考えました。なぜならば、水素結合中のプロトンは、温度や圧力などの外部刺激に反応してその位置をかえることやトンネル効果、さらにはその強い静電相互作用が固体中の電子状態に大きな影響を与えることが知られているからです。

ここでは、配列制御と固体中での特異な動的挙動を期待して、室温において極めて強い水素結合を形成するシラノール基を用いた分子設計を最初の合成指針としました。

3. 研究の方法

自己集積化させるための仕掛けとして、シラノール基を導入したドナー分子の合成を行いました。シラントリオール基は、その集積性の高さや得られた集積体の単結晶性の高さは、合目的結晶合成において有利な特徴を兼ね備えており注目に値します。化学的な観点から分子設計された化合物の合成、安定性の評価を行った後に、電気伝導性等の物性測定を行います。

また、導入したプロトンがどのように関与しているかを明らかにするために、X線結晶構造解析及び電子状態計算を行います。

4. 研究成果

まず、ドナー分子として、既知化合物であるジチエノジチンの合成を文献に従って行いました。更に、ギ酸エチルを用いた二量化反応を行い、2つのジチエノジチンを同一の炭素上に有し、酸性度の高いプロトンを有する中間体の合成に成功しました。この分子にシラノール基を導入するために、シラントリメトキシクロライドを作用させシラントリメトキサイド体の合成に成功しました。しかしながら、最終段階である加水分解の過程で溶媒や温度など様々な反応条件の最適化を行ったものの、最終生成物を安定に単離することが困難であることが分かりました。加水分解の後に最終的に得られた化合物の融点は300度を超え、かさ高い置換基を導入したにも関わらずシラノール基同士が脱水重合した高分子量化合物が生成したものと考えられます。本研究によりシラノール基は材料として安定に扱うことが困難であることが明らかとなりました。

そこで、強い静電相互作用を形成する酸・塩基型の水素結合を導入することに致しました。そこで、伝導体としての実績がある代表的なドナー分子であるテトラチアフルバレンに酸性官能基を導入して、塩基性官能基を有する化合物と塩形成を行ったところ、数種の塩結晶中に

において室温において $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{S/cm}$ の電気伝導性が発現することを見出しました。また、水素結合に關与するプロトンを重水素に置換したサンプルを調製したところ、低温領域において電気伝導性の大きな同位体効果を見出しました。

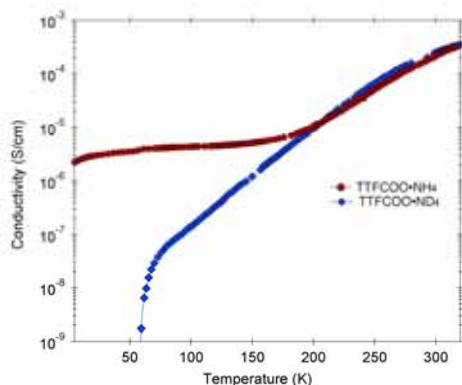


図. プロトン移動を伴う水素結合ネットワークを利用した新規有機伝導体の電気伝導度の温度依存性(ペレットサンプルを用いて2端子法により測定)

これは、電気伝導機構においてプロトンが大きな役割を果たしていることを強く示唆いたします。

更に、塩基性官能基を有するドナー分子とブレンステッド酸との塩を形成したところ、やはり、数種の塩結晶において $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{S/cm}$ の電気伝導性が発現することを明らかにしました。

そこで、テトラチアフルバレン誘導体のアンモニウム塩およびブレンステッド酸塩について種々の物性測定を行ったところ、電気伝導性のみならず、巨大熱電応答や誘電性、磁性、光伝導性などの多彩な物性を創出することを明らかに致しました。

そのうち、この化合物群の最も基本的な疑問である「通常電気の流れない閉殻分子でなぜ電気伝導性が発現するのか？」に対して、この物質のキャリア発生機構に着目して、合成、分光、X線結晶構造解析、理論計算により詳細な検討を行いましたところ、この一連の集合体がテトラチアフルバレン骨格の中心二重結合

へのプロトン付加をきっかけとした電子移動反応によってラジカルが発生し、これが集合体中に電子状態的に埋め込まれることによって安定化されること(擬似閉殻配置)が伝導性発現の鍵を握っていることを見出すに至りました。また、熱電応答や誘電性、磁性において巨大同位体効果が確認され、分子集合体をつなぐ役割を果たす水素結合が物性発現に大きな影響を与えていること見いだしました。カウンターイオンを変化させた誘導体についても伝導性などの物性、およびシンクロトロン光を用いたX線結晶構造解析を行い、水素結合ネットワークの違いが創出する物性に大きな影響を及ぼしていることを明らかにしました。本系で採用している静電的水素結合が擬似閉殻配置を有する有機電子材料創製に有効であることを示すために、テトラチアフルバレン以外の分子(アズレン誘導体)の塩についても同様の検討を行いました。その結果、スピン濃度は低いもののラジカルが系中に発生していることから、本研究にて提案した方法論(プロトン移動を伴う水素結合ネットワークを利用したラジカル分子の埋め込み現象)にはある程度の一般性があることを見出しました。(東京大学 TLO 国際特許出願)

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4件)

- (1) Y. Kobayashi, K. Sano, K. Saigo, Synthesis and isolation of a monoamine having a thermodynamically stabilized pseudo-chirotopic nitrogen, Tetrahedron Letters, 2009, 50, 799-801. 査読有り
- (2) Y. Kobayashi, Y. Kokubo, T. Aisaka, K. Saigo, Hydrogen-bonding sheets in crystals for chirality recognition: synthesis and application of (2S,3S)-2,3-dihydroxy-and (2S,3S)-2,3-dibenzoyloxy-1,4-bis(hydroxyamino)butanes, Tetrahedron: Asymmetry, 2008, 19, 2536-2541. 査読有り
- (3) Y. Kobayashi, Soetrisno., K. Kodama, K. Saigo, Enantioselective Inclusion of Chiral Alkyl Aryl Sulfoxides in a Supramolecular Helical

Channel Consisting of an Enantiopure 1,2-Amino Alcohol and an Achiral Carboxylic Acid. Tetrahedron: Asymmetry, 2008, 19, 295-301. 査読有り

(4) **Y. Kobayashi**, H. Handa, J. Maeda, K. Saigo, Factors Determining the Pattern of a Hydrogen-Bonding Network in the Diastereomeric Salts of 1-Arylethylamines with Enantiopure P-Chiral Acids., Chirality, 2008, 20, 577-584. 査読有り

〔学会発表〕(計3件)

- (1) **小林由佳**、吉岡茉由、西郷和彦、芝崎聡一郎、寺崎一郎、橋爪大輔，水素結合自己集積化TTF塩の構造機能相関，有機結晶シンポジウム，2008年11月27日，大阪大学
- (2) **小林由佳**、吉岡茉由、芝崎聡一郎、寺崎一郎、西郷和彦、橋爪大輔，一次元水素結合鎖を有するTTF塩の熱電特性，分子科学討論会，2008年9月26日，福岡国際会議場
- (3) **小林由佳**、吉岡茉由、芝崎聡一郎、寺崎一郎、西郷和彦、橋爪大輔，水素結合性TTF塩の熱電特性，日本物理学会，2008年9月21日，岩手大学

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：有機半導体化合物、半導体素子、太陽電池及び有機半導体化合物の製造方法

発明者：西郷和彦、**小林由佳**

権利者：東京大学 TLO

種類：物質特許

番号：PCT/JP2009/52440

出願年月日：2009/2/15

国内外の別：国際特許

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 由佳 (KOBAYASHI YUKA)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：80334316