

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05397

研究課題名（和文）電子-水素連動型有機伝導体の構造多様性探索と機能創出

研究課題名（英文）Exploration of structural diversity in pi-electron-hydrogen-coupled organic conductors

研究代表者

上田 顕 (Ueda, Akira)

熊本大学・大学院先端科学研究部（理）・准教授

研究者番号：20589585

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）：本研究では、有機分子の構造多様性・自由度を活用することで、様々な電子-水素連動型の有機伝導体を開発し、電子と水素の共存・運動に基づく特異な分子配列、電子状態の創出ならびにそれらの多様性の開拓に成功した。特に興味深いことに、カルボキシ基を有する系は、カルボキシ基プロトンの部分的な脱離により、従来にはない電子状態・バンドフィリングを形成可能であることを発見した。プロトンによる新たなバンドフィリング制御法の開拓につながる可能性があり大変意義深い。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究者が世界に先駆けて開発に成功した電子-水素連動型有機伝導体は、従来の電子自由度・相互作用に加え、水素結合に由来する動的自由度・ダイナミクスを有しており、それらが運動することで従来にはない物理現象・機能を示すことが期待されている。本研究では、この新しいタイプの有機伝導体を新たに数種類合成することに成功し、その設計指針ならびに構造的・電子的特性について多くの重要な知見を得ることができた。今後のさらなる発展・展開が大いに期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have successfully synthesized various pi-electron-hydrogen-coupled organic conductors by utilizing the structural diversity and degrees of freedom of organic molecules, and found their unique molecular arrangements and electronic states based on the coexistence/cooperation of pi-electrons and hydrogen-bonds. In particular, it is of great interest that in the carboxy-functionalized analogues, the band filling was modulated by partial deprotonation of the carboxy groups.

研究分野：有機物性化学

キーワード：有機伝導体 電子-水素連動 バンドフィリング 脱プロトン化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機伝導体は、その構成要素となる有機分子の構造多様性・設計性・柔軟性に由来する多様な集積構造・電子構造をとることができ、電気伝導性のみならず、磁性、誘電性などの多彩な物性・機能を示すことから、分子性物質科学の中心的舞台として長年にわたり精力的な物質開発・構造物性研究が行われている。これらの物性・機能の起源は分子が持つ電子であり、電気伝導層内における分子間の電子相互作用が従来これらを決定づけている。例えば、代表的な有機伝導体である(BEDT-TTF)₂X 塩 [BEDT-TTF = ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン、X = 一価無機アニオン] は、アニオン X に依存した多様な分子配列様式をとり、その電子相互作用の違いに起因して超伝導体、金属、モット絶縁体、電荷秩序絶縁体などの多様な電子構造・物性を与える。さらに、有機分子の化学構造のわずかな変化(化学修飾)によっても分子配列・相互作用は大きく変化し、電子構造・物性は劇的に変化する。

このような「電子」の物質科学に加えて、「水素」の物質科学も長年注目を集めている。特に、水素結合中の水素は、ゆらぎや変位、秩序 - 無秩序化などの特徴的なダイナミクス・相転移を示し、誘電性やプロトン伝導性の源にもなることから、基礎的にも応用的にも興味深く、古くから盛んに研究が行われている。その一方で、このような「水素ダイナミクス」に関する研究と、前述の「電子物性」に関する研究にはほとんど接点がなく、従来別個に研究が進められてきた。

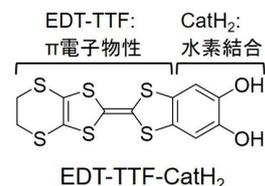
このような背景のもと、本研究者は、有機分子上の「電子」と水素結合中の「水素」が連動する新しいタイプの有機伝導体 (= 「電子 - 水素連動型有機伝導体」) の開発に成功し、従来の有機伝導体にはない特異な現象・機能を示すことを見いだした [1]。有機伝導体の科学の新展開として期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、本研究者が独自に開発に成功した新しいタイプの有機伝導体である「電子 - 水素連動型有機伝導体」の構造多様性の探索・開拓と、その連動性に起因する特異な動的現象・物性・機能の創出である。

3. 研究の方法

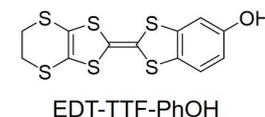
本研究者が先行研究で開発に成功した電子 - 水素連動型有機伝導体の構成分子 EDT-TTF-CatH₂ に対して様々な化学修飾を行い、得られた類縁体分子を用いて、種々の条件下で有機伝導体結晶の作製に取り組む。結晶構造や電子構造、電気伝導性・磁性ならびに相転移挙動を分子レベルで明らかにし、分子の化学修飾がどのような構造多様性をもたらし、電子と水素の連動現象・機能にどのような多様性を生み出したかを調査・考察する。



4. 研究成果

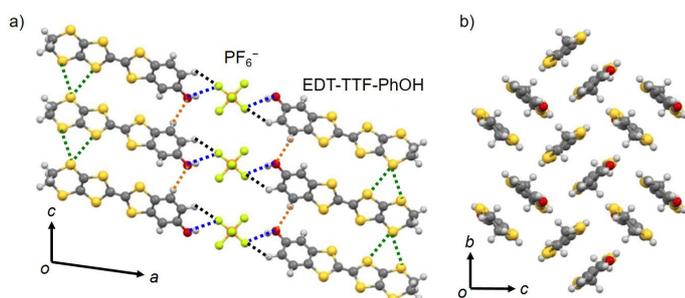
(1) フェノール部位を有する EDT-TTF-CatH₂ 類縁体を用いた新規有機伝導体の開発

先行研究で用いた EDT-TTF-CatH₂ は、電気伝導性などの電子物性を発現する EDT-TTF 骨格に水素結合能を有するカテコール骨格 (CatH₂) を縮環させた分子であり、結晶中において、これらの骨格が連動・相関することで、興味深い現象・性質を示した [1]。さらに本研究者は、本研究の開始直前に、この分子のカテコール部分をフェノールに置き換えた分子 EDT-TTF-PhOH の合成に成功しており [2]、本研究ではまずこの分子を用いて新規有機伝導体の開発に取り組んだ。



その結果、PF₆⁻ イオンを対アニオンとする新規物質の合成、結晶化に成功し、その結晶構造、電気伝導性を明らかにすることができた。室温下における結晶構造解析の結果、この物質は、以前本研究者が合成した ClO₄⁻ 塩とは異なる分子配列様式を有していることが分かった。四面体型の ClO₄⁻ イオンから八面体型の PF₆⁻ イオンに置換することで、フェノール部位と対アニオン間に形成される水素結合の様式が変化し、その結果として、EDT-TTF-PhOH 分子の配列様式が変化したと考えることができる。すなわち、これらの物質の結晶構造・電子構造は分子間の水素結合に大きく影響を受けていることが分かった (右図 a)。

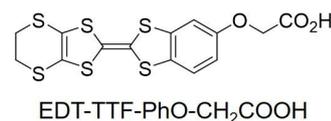
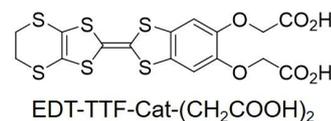
この新規物質の分子配列様式は、型と呼ばれるものであり (右図 b) Mott 転移や超伝導転移、量子スピン液体の観点で非常に興味深い。得られた単結晶を用いて電気抵抗率の温度依存性を調べたところ、測定温度領域(室温 ~ 100 K)では半導体的なふるまいが観測さ



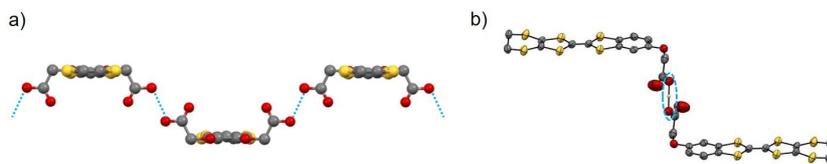
れ、Mott 絶縁体であることが示唆された。この結果は、室温下における結晶構造を基にしたバンド計算結果と矛盾していない。これまでのところ、相転移などの動的な現象の観測には至っていないが、水素結合を用いることで電子骨格の配列・相互作用様式を大きく変化させ、特異な分子配列・電子構造を創出できたのは大変興味深い。

(2) カルボキシ基を有する EDT-TTF-CatH₂ 類縁体を用いた新規有機伝導体の開発

続いて、水素結合性部位をヒドロキシ基からカルボキシ基に変更した二種類の類縁体 EDT-TTF-Cat-(CH₂COOH)₂, EDT-TTF-PhO-CH₂COOH (右図) を設計・合成し、これらを用いた有機伝導体の開発に取り組んだ。



興味深いことに、得られた結晶中において、これらの分子のカルボキシ基は脱プロトン化を起こしており、これに連動して EDT-TTF 部位が特異な電子状態 (酸化状態) を形成していることが明らかとなった。脱プロトン化の度合いならびに水素結合様式は、二種類の分子で異なっており、ジカルボン酸体 EDT-TTF-Cat-(CH₂COOH)₂ では、部分的に脱プロトン化したカルボキシ基による一次元的な水素結合鎖が形成されていたのに対し (下図 a)、モノカルボン酸体 EDT-TTF-PhO-CH₂COOH では、二分子からプロトンが一つ脱離し、その二分子間で閉じた水素結合が形成されていた (下図 b)。これらの違いが基となり、電子分子骨格の配列ならびに分子間相互作用に違いが生じ、全体として大きく異なる結晶構造・電子構造が



得られた。ともに従来の有機伝導体にはないユニークな集積構造、電子構造であり、詳細な物性測定を今後行う予定である。以上の結果は、カルボキシ基の脱プロトン化度合いの制御・変調により系の電子状態 (バンドフィリング) を制御・変調可能であることを示しており、電子-水素連動型有機伝導体の新たな可能性を示唆する重要な結果である。

(3) ヒドロキシ基あるいはカルボキシ基を有するピレン類縁体を用いた新規有機伝導体の開発

上記 (1) (2) では、水素結合部位を変更することでどのような構造多様性が生まれるかを探索した。さらに (3) として、電子骨格の化学修飾/変更がどのような違いを生むかを調べるために、縮合多環共役系炭化水素であるピレンにヒドロキシ基あるいはカルボキシ基が置換した誘導体を用いて有機伝導体の作製を検討した。その結果、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) などの電子アクセプター分子との電荷移動錯体を 4 種類得ることに成功した。X 線回折により結晶中における分子の構造、配列、分子間相互作用、そして電子状態を明らかにすることができた。

得られた錯体はいずれもそれほど大きな電荷移動度は有していなかったが、ピレン誘導体と各種のアクセプター分子からなる積層カラム構造を形成しており、カラム間には水素結合が存在していた。興味深いことに、ヒドロキシピレンとある有機アクセプター分子からなる錯体では、水素結合部の分極が結晶全体で一方向にそろっており、極性結晶であることが分かった。この水素結合は非対称的であり、従来の水素結合系の極性結晶とは異なっている。これまでとは異なるタイプの水素結合性強誘電体として振る舞う可能性があり興味深い。さらにプロトンと電子の連動による電子構造変化、伝導性・磁性・誘電性変化についても期待でき、今後さらなる研究を行っていく予定である。

<参考文献>

- [1] A. Ueda*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1181.
 [2] A. Ueda*, H. Mori*, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 566.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Suemune Taro, Sonoda Keita, Suzuki Shuichi, Sato Hiroyasu, Kusamoto Tetsuro, Ueda Akira	4. 巻 144
2. 論文標題 Partially Oxidized Purely Organic Zwitterionic Neutral Radical Conductor: Multi-step Phase Transitions and Crossover Caused by Intra- and Intermolecular Electronic Interactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 21980 ~ 21991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c08813	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 Mori Hatsumi, Yokomori So, Dekura Shun, Ueda Akira	4. 巻 58
2. 論文標題 Proton-electron-coupled functionalities of conductivity, magnetism, and optical properties in molecular crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5668 ~ 5682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06826A	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 Yokomori So, Dekura Shun, Ueda Akira, Kumai Reiji, Murakami Youichi, Mori Hatsumi	4. 巻 9
2. 論文標題 Modulation of the electronic states and magnetic properties of nickel catecholdithiolene complex by oxidation-coupled deprotonation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10718 ~ 10726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC01111A	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 Yamashita Minoru, Sugiura Shiori, Ueda Akira, Dekura Shun, Terashima Taichi, Uji Shinya, Sunairi Yoshiya, Mori Hatsumi, Zhilyaeva Elena I., Torunova Svetlana A., Lyubovskaya Rimma N., Drichko Natalia, Hotta Chisa	4. 巻 6
2. 論文標題 Ferromagnetism out of charge fluctuation of strongly correlated electrons in $-(BEDT-TTF)_2Hg(SCN)_2Br$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 npj Quantum Materials	6. 最初と最後の頁 87(1-8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41535-021-00387-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Dongwei, Yokomori So, Kameyama Ryohei, Zhao Changbin, Ueda Akira, Zhang Lei, Kumai Reiji, Murakami Youichi, Meng Hong, Mori Hatsumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Effect of Alkyl Chain Length on Charge Transport Property of Anthracene-Based Organic Semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 989 ~ 998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c16144	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 該当する

1. 著者名 Ueda Akira, Kishimoto Kouki, Isono Takayuki, Yamada Shota, Kamo Hiromichi, Kobayashi Kensuke, Kumai Reiji, Murakami Youichi, Gouchi Jun, Uwatoko Yoshiya, Nishio Yutaka, Mori Hatsumi	4. 巻 9
2. 論文標題 Pressure-induced hydrogen localization coupled to a semiconductor?insulator transition in a hydrogen-bonded molecular conductor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 18353 ~ 18358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra02833a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Susumu, Kato Hiroyuki S., Ueda Akira, Yoshimoto Shinya, Hirata Yasuyuki, Miyawaki Jun, Yamamoto Kohei, Harada Yoshihisa, Wadati Hiroki, Mori Hatsumi, Yoshinobu Jun, Matsuda Iwao	4. 巻 17
2. 論文標題 Direct Evidence of Interfacial Hydrogen Bonding in Proton-Electron Concerted 2D Organic Bilayer on Au Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 49 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2019.49	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Akira	4. 巻 13
2. 論文標題 Development of Novel Molecular Conductors with Hydrogen Dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0103 ~ A0103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.13.A0103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanematsu Yusuke, Kato Hiroyuki S., Yoshimoto Shinya, Ueda Akira, Yamamoto Susumu, Mori Hatsumi, Yoshinobu Jun, Matsuda Iwao, Tachikawa Masanori	4. 巻 741
2. 論文標題 A computational examination of the electric-field-induced proton transfer along the interface hydrogen bond between proton donating and accepting self-assembled monolayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137091 ~ 137091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137091	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 Sunairi Yoshiya, Dekura Shun, Ueda Akira, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro, Mori Hatsumi	4. 巻 89
2. 論文標題 Anhydrous Purely Organic Solid-State Proton Conductors: Effects of Molecular Dynamics on the Proton Conductivity of Imidazolium Hydrogen Dicarboxylates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051008 ~ 051008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051008	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17件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 上田 顕
2. 発表標題 Development of a new type of partially oxidized molecular conductors based on a purely organic neutral molecule (純有機中性分子を基盤とした新しい部分酸化型分子性導体の開発)
3. 学会等名 E-USE研究会2023 (E-USE Scientific Meeting 2023) (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 園田 啓太, 末棟 太朗, 鈴木 修一, 草本 哲郎, 上田 顕
2. 発表標題 部分酸化型TTF骨格を有する純有機中性ラジカル伝導体: 分子間相互作用・相転移に対する結晶溶媒効果
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田 顕
2. 発表標題 水素/重水素置換が拓く分子性固体の新電子機能
3. 学会等名 「重水素学」第1回 若手重水素研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 浩之, 上田 顕, 藤野 智子, 兼松 佑典, 山田 剛司, 立川 仁典, 吉信 淳, 森 初果
2. 発表標題 プロトン・ドナー/アクセプター二分子膜におけるラジカル自己誘導
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横森 創, 出倉 駿, 上田 顕, 熊井 玲児, 村上 洋一, 森 初果
2. 発表標題 ニッケルカテコールジチオレン錯体における多段階脱プロトン共役電子酸化による多様な集積構造と磁性・電子状態変調
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 園田 啓太, 末棟 太朗, 上田 顕
2. 発表標題 部分酸化型TTF骨格を有する純有機中性ラジカル伝導体：化学修飾効果の検討
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 悠太, 上田 顕
2. 発表標題 プロペラ型分子TNPを基盤とした2次元層状構造を有する新規電荷移動錯体の合成
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子 義希, 上田 顕
2. 発表標題 カルボキシ基を有する新規TTF誘導体ならびにそれを基盤とする水素結合型有機伝導体の合成と構造、物性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北山 元晴, 出倉 駿, 藤野 智子, 上田 顕, 郷地 順, 上床 美也, 今城 周作, 金道 浩一, 浅井 晋一朗, 益田 隆嗣, 橋本 顕一郎, 田嶋 尚也, 森 初果
2. 発表標題 電子-プロトン相関型分子性導体 -H3(Cat-EDT-ST)2における静水圧力および一軸性圧縮下電気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園田 啓太, 上田 顕
2. 発表標題 ホウ素架橋ビスTTF型中性ラジカルからなる新規純有機単一成分伝導体の合成と構造、物性
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 末棟太郎、上田 顕
2. 発表標題 部分酸化型TTF 骨格を有する新規純有機中性ラジカル伝導体の合成と構造、物性
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 上田 顕
2. 発表標題 水素ダイナミクスを有する新しい分子性導体の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀山 亮平，出倉 駿，上田 顕，森 初果
2. 発表標題 新規チオフェン系オリゴマーの合成およびその電荷移動錯体の伝導度測定
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横森 創，上田 顕，出倉 駿，熊井 玲児，村上 洋一，森 初果
2. 発表標題 水酸基を有するNiジチオレン錯体を用いた新規水素結合型分子性結晶の構造及び物性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅井 祐太, 上田 顕, 吉田 順哉, 横森 創, 出倉 駿, 郷地 順, 上床 美也, 浅井 晋一郎, 益田 隆嗣, 森 初果
2. 発表標題 水素結合型有機伝導体 $\text{[H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{]A}$ (A=BF ₄ , ClO ₄) の压力下電気抵抗測定
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Ueda
2. 発表標題 Development of a new class of molecular conductors by using dynamic hydrogen bonds
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末棟 太郎・上田 顕
2. 発表標題 ホウ素架橋ビスTTF誘導体を基盤とした新規中性ラジカル伝導体の合成と構造、物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>リサーチマップ https://researchmap.jp/uedaakira 上田研究室ウェブサイト https://ueda-lab-kumamoto-u.weebly.com/ 熊本大学 上田研究室website https://ueda-lab-kumamoto-u.weebly.com/research_map https://researchmap.jp/uedaakira ORCID ID https://orcid.org/0000-0002-9600-5409</p>

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