

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19550023

研究課題名(和文) ホールドーブ型分子性導体の開発

研究課題名(英文) Development of hole-doped molecule-based conductors

研究代表者

坪 広樹 (AKUTSU HIROKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：80316033

研究代表者の専門分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：結晶構造・有機伝導体・機能性有機材料

1. 研究計画の概要

弱い電子受容性を有するアニオン(AA)を作成し、それを対イオンとするドナー(D)・アニオン(A)型電荷移動(CT)塩を作成したとき、得られた錯体の中でAAがもし1よりずっと小さな電荷 x を受け取った場合、AAがモノアニオンであればAAは全体で $-(1+x)$ の電荷を有することになる。この時、チャージバランスにより、伝導層を形成しているドナー層にこの x 分だけホールが部分的にドーブされることになり、よって、ホールドーブ型分子性伝導体を実現するはずである。同様に弱い電子供与性を有するアニオン(DA)を用いた場合は、電子ドーブ型分子性伝導体を実現するはずである。部分ドーブが実現すれば、伝導性の向上や超伝導の発現などが期待できる。

2. 研究の進捗状況

今までに計11種類の弱い電子受容性を有するアニオン(AA, 図1)、および6種類の弱い電子供与性を有するアニオン(DA, 図2)を開発することができた。これらと有機ドナーであるBEDT-TTFとを用いて電解結晶成長法を行ったところ、AAでは6種類(caam, baam-Cl, baam, cas, bas, dsqi)、DAでは1種類(mptds)がCT塩を与えた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

得られたAAの多くはアクセプター性が弱すぎ、またDAではドナー性が弱すぎたため、今のところホールドーブ効果や電子ドーブ効果が物性に現れるには至っていない。しかし、AAの中で1種類、dsqi(図1)は比較的強いアクセプター性を示し、またBEDT-TTF錯体を与えた。このCT塩中では

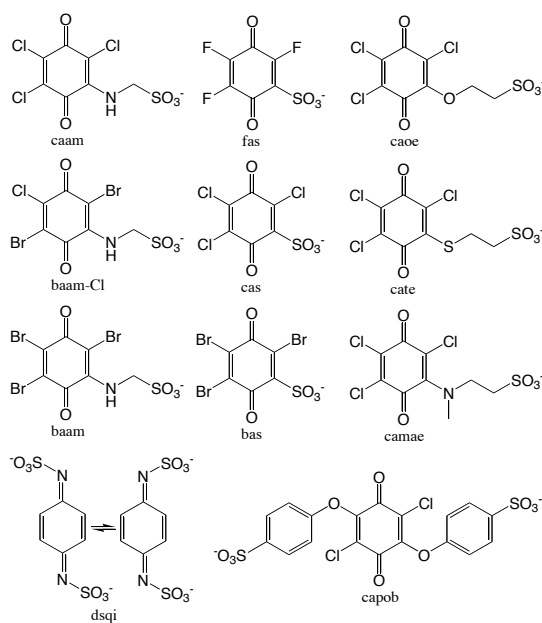


図1 開発に成功したAA

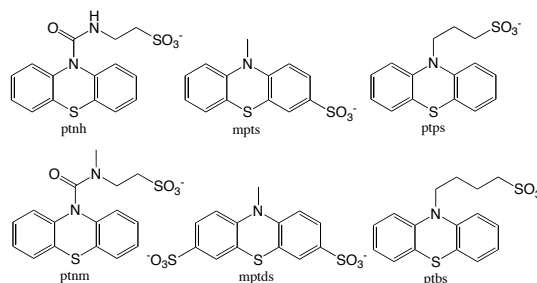


図2 開発に成功したDA

ホールドーブ効果の発現が期待される。しかし、この結晶は再現良く得ることが難しく、また、うまく行っても極細い針状晶しか得ら

れないため、現在のところホール効果の有無を確認するに至っていない。

4. 今後の研究の推進方策

(1) dsqi への置換基の導入

dsqi にはトランス体とシス体が存在する(図1)。これまでの研究で、電解結晶成長で電解質として用いる $(PPh_4)_2dsqi$ を再結晶すると、様々な色や形の結晶が得られ、そのほとんどはトランス体で、シス体は僅かしか得られていないことが分かった。実際、BEDT-TTFとの電解結晶成長にはトランス体のみを使用した。その結果として得られた $(BEDT-TTF)_4dsqi \cdot 4H_2O$ 錯体中でもdsqiはトランス体であった。さて、dsqiは良いアクセプター性を示すため、電解条件下ではそのキノン骨格が電子を受け取ると考えられる。その時キノン骨格はベンゼンと近い電子構造になると考えられるため、 NSO_3^- 基は自由回転するかもしれず、トランス体からシス体に変化する可能性がある。私達はこの構造異性化がもしかしたら錯体の錯形成能や結晶性を低下させているのではないかと考えた。そこで、シス配座の生成を防ぐために図3左の分子、diR-dsqiを作成することを検討している。Rがスルホ基と立体障害を起こすと考えられるため、dsqiよりもシス体は生成しにくくなると考えられ、ドナーとの錯形成能の向上が期待できる。Rとしてはまずはメチル基を考えている。また、アクセプター性の向上を期待し、クロロ基も用いる予定である。

(2) シアノ基の導入

クロラニル(テトラクロロベンゾキノン)のClの一部をアニオンとなる基と置換したAAを多数作成してきたが、母骨格のクロラニルのアクセプター性が弱いため、実際得られたAAのアクセプター性も弱く、CT塩中で部分電荷移動が観測されなかったと考えられる。そこで、より強いアクセプターであるDDQ(ジクロロジシアノベンゾキノン)を用いることを検討している。シアノ基の電子求引性はクロロ基よりも強力であるため、アクセプター性の強いAAが得られる可能性がある。具体的にはddqs(図3右)の開発を検討している。

これら①および②の新AAを用いてBEDT-TTFなどのドナーと錯形成を行い、ホールドープ効果を実現する予定である。

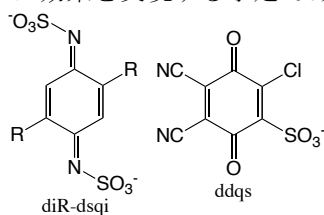


図3 開発予定のAA

5. 代表的な研究成果

(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24件)

① H. Akutsu, T. Sasai, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, New anionic acceptors $Br_2XQNHCH_2SO_3^-$ [$X=Br, Br_yCl_{1-y}$ ($y \approx 0.5$), and Cl ; $Q=1,4$ -benzoquinone] and their charge-transfer salts, *Physica B*, (2010). 掲載決定、査読有

② H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, A new anionic acceptor, 2-sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its charge-transfer salts, *CrystEngComm*, Vol.11 No.12, pp. 2588-2592 (2009). 査読有

③ H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, The first organic paramagnetic metal containing the aminoxyl radical, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.18 No.28, 3313-3315 (2008). 査読有

④ H. Akutsu, R. Ohnishi, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, Novel Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene-Based Organic Conductor with 1,1-Ferrocenedisulfonate, *Inorganic Chemistry*, Vol.46 No.21, 8472-8474 (2007). 査読有

⑤ A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, P. Day, Suppression of superconductivity in a molecular charge transfer salt by changing guest molecules: $\beta''-(BEDT-TTF)_4[(H_3O)Fe(C_2O_4)_3](C_6H_5CN)_x(C_5H_5N)_{1-x}$, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.17 No.24, 2497-2499 (2007). 査読有

[学会発表] (計102件)

① H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, Organic Conductors with Functional Sulfonate Anions, The fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Osaka, Jun. 5 (2009). 招待講演

② T. Sasai, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, Structures and Properties of Anionic Acceptors and their Charge-Transfer Salts, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Hokkaido, Sep. 12 (2009).

③ H. Akutsu, Molecule-based Conductors with Organic Functional Sulfonate Anions, Professor Peter Day 70th Birthday Celebrations, London UK, Jul. 16 (2008). 招待講演

④ H. Akutsu, An anionic weak acceptor and its charge-transfer salts, 二国間(日露)交流事業共同研究 日露合同セミナー, Chernogolovka Russia, Aug. 23 (2007).

⑤ H. Akutsu, Molecular Conductors with Organic Functional Sulfonate Anions, Post-symposium in Himeji/Harima on Functional Aromatic Compounds, Kouto Hyogo Japan, Jul. 31 (2007).