

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850006

研究課題名(和文) 水素結合型の純有機単一成分電気伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of Hydrogen-bonded Purely Organic Single-component Molecular Conductors

研究代表者

上田 顕 (UEDA, Akira)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：20589585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：縮環電子系を介して水素結合部位をテトラチアフルвален(TTF)骨格に結合させた電子ドナー分子を基盤とした水素結合型の新規単一成分(ユニット)純有機伝導体の開発および構造・物性研究を行った。興味深いことに、カテコール縮環TTFを基盤とした純有機単一ユニット伝導体において、カテコール部位間に存在する水素結合部のプロトンを重水素置換した新規類縁体は、室温下で母体と同形の結晶構造を有するにもかかわらず、母体よりも高い電気伝導性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen-bonded purely organic single-component (unit) molecular conductors based on tetrathiafulvalene (TTF)-type organic pi-electron donor molecules fused with hydrogen-bonding functional groups were synthesized and characterized. Interestingly, the conductivity of the catechol-fused TTF-based single-unit organic conductor system is enhanced by the substitution of its hydrogen-bonded proton with deuterium, although the parent and deuterated systems are isostructural each other at room temperature.

研究分野：化学

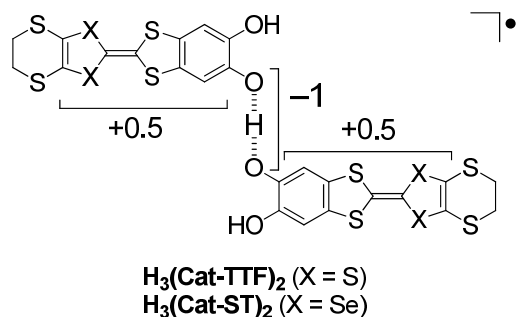
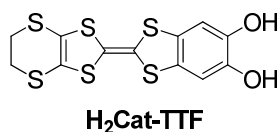
科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：有機伝導体 水素結合 テトラチアフルвален カテコール 単一ユニット伝導体 重水素化

### 1. 研究開始当初の背景

有機伝導体や有機磁性体の研究に端を発する電子系有機分子を基盤とした機能性物質・材料の開発研究が世界的規模で盛んに行われている。近年の有機合成化学の飛躍的な進歩により、多種多様な分子構造や電子構造を有する電子系有機分子が日々新たに設計・合成されている。その一方で、物性や機能の発現にとって鍵となる固体中における電子構造や分子間相互作用、配列様式の制御はいまなお容易ではなく、物性研究における中心的課題である。

最近申請者らは有機伝導体における電子構造や分子配列の制御という観点から、水素結合能および金属配位能を併せ持つ芳香族化合物であるカテコールを代表的な電子ドナー分子であるテトラチアフルバレン (TTF) に直接縮環させた新規な電子系有機分子  $H_2Cat-TTF$  (下図) を設計・合成し、これを用いて数種類の水素結合型有機伝導体を作成した。特に興味深いことに、 $H_2Cat-TTF$  を塩基存在下で電解酸化すると、+0.5 価に酸化された TTF 骨格が  $[O \cdots H \cdots O]^{-1}$  型水素結合で連結された中性ユニット構造からなる純有機伝導体  $H_3(Cat-TTF)_2$  (下図) が得られた。結晶中において、それぞれの  $Cat-TTF^{+0.5}$  は二次元的に積層し伝導層を形成し、この伝導層は水素結合により連結されている。同形のセレン原子導入体  $H_3(Cat-ST)_2$  (下図) も作成し、これらの結晶の常温常圧下での電気伝導度は単一成分からなる純有機物としては極めて高い値 ( $\sigma_{300K} = 4 \text{ Scm}^{-1}$  ( $H_3(Cat-TTF)_2$ ),  $19 \text{ Scm}^{-1}$  ( $H_3(Cat-ST)_2$ )) であった。水素結合部位を有する TTF 誘導体を基盤とした有機伝導体はこれまで数多く報告されているが、上記のような水素結合ユニット構造を基盤とした純有機伝導体は例がなく、水素結合型有機伝導体の化学・物理にとって画期的な結果であると評価されている。



### 2. 研究の目的

上記したように申請者らは、カテコールのプロトンドナー性、水素結合能ならび TTF の電子ドナー性、自己集積能を組み合わせることによって、全く新しいタイプの水素結合型

純有機伝導体の作成に成功している。そこで本研究では、この分子設計指針を基にして、このような水素結合型の単一成分 (ユニット) 純有機伝導体をさらに探索・開発し、その構造・物性を調査することにした。得られた結果を基に、この新奇な有機伝導体システムの合成化学・物性化学に対する基礎的知見を深化・発展させることを目指した。

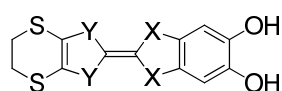
### 3. 研究の方法

縮環電子系を介して水素結合部位を TTF 骨格に結合させた電子ドナー分子を様々な条件下で電解酸化し、水素結合型の単一成分 (ユニット) 純有機伝導体の作成を試みる。結晶中での水素結合様式や分子配列、電子構造を調査し、各種物性測定の結果と合わせて考察することで構造と物性の相関について理解を深めていく。

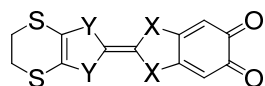
### 4. 研究成果

#### (1) 2012年度

設計した2種類の新規電子ドナー分子  $H_2Cat-TSF$ ,  $H_2Cat-TS$  (下図) をまず合成した。これらは母体  $H_2Cat-TTF$  の TTF 骨格上の硫黄原子をセレン原子で置換した誘導体であり、これらを用いて  $H_3(Cat-TTF)_2$  と同形の水素結合ユニット伝導体が構築できれば、セレン原子導入に由来する分子間相互作用ならびにバンド幅の増大により、金属的挙動さらには超伝導性の発現も期待できる。電気化学的測定より、合成したドナー分子は母体  $H_2Cat-TTF$  よりもわずかに低いがほぼ同程度の電子ドナー性を有していることが分かった。これらを原料として、水素結合ユニットからなる純有機電気伝導体の作成・電解結晶化を検討したところ、黒色の結晶が得られた。X線構造解析を行った結果、驚くべきことに、水素結合ユニット型伝導体ではなく、カテコール部が脱プロトン化され、さらに酸化されたベンゾキノン縮環体  $BQ-TSF$ ,  $BQ-TS$  (下図) であることが分かった。各種測定の結果、両性レドックス性ならびに長波長領域に幅広の吸収が観測された。これらは電子ドナーである TSF (TS) 骨格に電子アクセプターであるベンゾキノン骨格が縮環したドナー・アクセプター連結構造に起因していると考えられ、また理論計算から小さな HOMO-LUMO ギャップと大きな分子内分極が確認された。このようなセレン導入型 TTF を基盤としたドナー・アクセプター連結型分子は大変珍しく、今後は半導体材料としての機能調査を行う予定である。

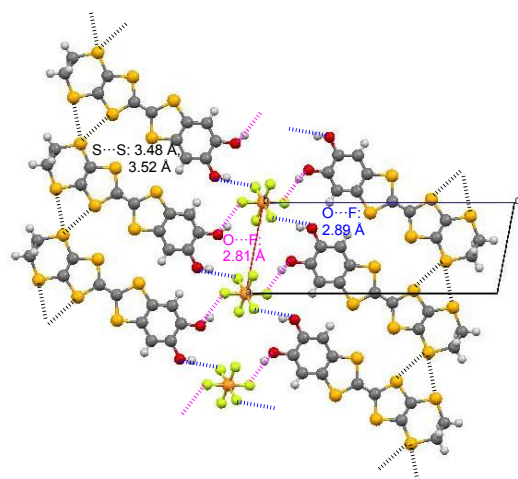


$\text{H}_2\text{Cat-TSF}$  ( $X = Y = \text{Se}$ )  
 $\text{H}_2\text{Cat-TS}$  ( $X = \text{Se}, Y = \text{S}$ )



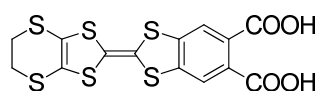
$\text{BQ-TSF}$  ( $X = Y = \text{Se}$ )  
 $\text{BQ-TS}$  ( $X = \text{Se}, Y = \text{S}$ )

また、今回合成した電子ドナー分子の母体である  $\text{H}_2\text{Cat-TTF}$  ドナー分子を用いて、水素結合型の新規な電気伝導体の作成も行った。合成した2種類の電気伝導体 ( $\text{PF}_6$  塩、 $\text{AsF}_6$  塩) は、いずれも  $(\text{H}_2\text{Cat-TTF})_2\text{X}$  ( $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) の組成を有し、ドナーは+0.5 価であった。ドナーのカテコール部の水酸基とカウンターアニオンの間に水素結合が形成されており(下図) この水素結合がドナー配列および物性決定にとって重要な役割を果たしていると考えられる。今後伝導度測定を行い、構造と物性の相関を調べる予定である。



## (2) 2013年度

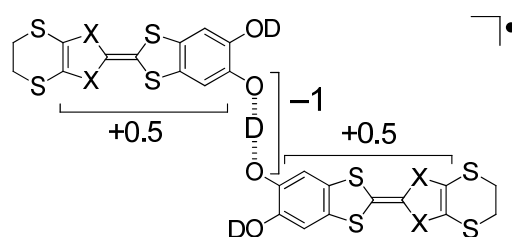
新規水素結合系電子ドナー分子としてフタル酸を TTF に縮環させた **Phtha-TTF** (下図) の合成検討を行った。前駆体であるジシアノ体の合成に成功し、目的の **Phtha-TTF** の合成を試みたが、目的物の溶解度が予想以上に低いようで、精製がやや困難で現在のところ単離には至っていない。



**Phtha-TTF**

そこで、上記した合成研究と並行して、既に合成済みの水素結合ユニット型純有機伝導体  $\text{H}_3(\text{Cat-TTF})_2$ ,  $\text{H}_3(\text{Cat-ST})_2$  の電子状態や電気伝導性の変調を目的として、これらの

ユニット内水素結合プロトンを重水素化した純有機伝導体  $\text{D}_3(\text{Cat-TTF})_2$ ,  $\text{D}_3(\text{Cat-ST})_2$  (下図) を新たに作成した。X線構造解析の結果、これらの重水素化体は室温下でいずれも母体の水素体  $\text{H}_3(\text{Cat-TTF})_2$ ,  $\text{H}_3(\text{Cat-ST})_2$  と同形構造を有している、すなわち単一ユニット型純有機伝導体であることが確認できた。興味深いことに、これらの単結晶の室温電気伝導度は母体に比べ高く、また活性化エネルギーは母体よりも低い値であることが分かった。以上より、水素結合プロトンの重水素置換というシンプルな方法で、良伝導性を示すこの単一ユニット型純有機伝導体の電気伝導性をさらに向上させることができた。



$\text{D}_3(\text{Cat-TTF})_2$  ( $X = \text{S}$ )  
 $\text{D}_3(\text{Cat-ST})_2$  ( $X = \text{Se}$ )

## 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5件)

1. Lee, S. C.; Ueda, A.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. "Protonation of Pyridyl-substituted TTF Derivatives: Substituent Effects in Solution and in the Proton-Electron Correlated Charge-Transfer Complexes" *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1909–1917. (査読有) DOI: 10.1002/chem.201302614
2. Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Kobayashi, K.; Murakami, Y.; Mori, H. "Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic single-component conductor under pressure" *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1344. (査読有) DOI: 10.1038/ncomms2352
3. Shikama, T.; Shimokawa, T.; Lee, S.; Isono, T.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Nakao, A.; Nakao, H.; Kobayashi, K.; Murakami, Y.; Kimata, M.; Tajima, H.; Matsubayashi, K.; Uwatoko, Y.; Nishio, Y.; Kajita, K.; Mori, H. "Magnetism and Pressure-Induced Superconductivity of Checkerboard-Type Charge-Ordered Molecular Conductor  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2\text{X}$  ( $X = \text{PF}_6$  and  $\text{AsF}_6$ )" *Crystals* **2012**, *2*, 1502–1513. (査読有) DOI: 10.3390/cryst2041502
4. Lee, S. C.; Ueda, A.; Kamo, H.; Takahashi, K.; Uruichi, M.; Yamamoto, K.; Yakushi, K.;

- Nakao, A.; Kumai, R.; Kobayashi, K.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. "Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen-bonded charge-transfer complex based on a pyridyl-substituted TTF derivative" *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8673–8675. (査読有) DOI: 10.1039/c2cc34296k
5. Kamo, H.; Ueda, A.; Isono, T.; Takahashi, K.; Mori, H. "Synthesis and properties of catechol-fused tetrathiafulvalene derivatives and their hydrogen-bonded conductive charge-transfer salts" *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385–4388. (査読有) DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.06020

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 上田 顕 他、「拡張カテコール縮環 TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の合成と構造、物性」日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学
2. 山田 翔太、上田 顕 他、「 $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> における重水素置換効果」日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学
3. 上田 顕 他、「カテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤としたプロトン - 電子系有機伝導体の構造、物性に対する重水素化効果」第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都テルサ
4. 山田翔太、上田 顕 他、「ダイマーモット系  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> における水素結合由来の電荷秩序化」日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 24 日、徳島大学
5. 上田 顕 他、「カテコール縮環型 TTF 水素結合ユニットから構成される新規有機伝導体の合成、構造、物性および重水素化効果」第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 5 日、学習院大学
6. Akira Ueda et al. "Deuteration effect on a proton-electron-coupled  $\kappa$ -type organic conductor based on catechol-fused TTF" The 10<sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2013), July 15, 2013, Montreal, Canada
7. 上田 顕 他、「セレン原子を導入したカテコール縮環型 TTF 誘導体を用いた有機伝導体の合成と構造、物性」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学
8. 伊藤悠太、上田 顕 他、「カテコール縮環型 TTF 誘導体を用いた有機伝導体の合成と構造、物性」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学
9. 上田 顕、「プロトン - 電子相関系分子性物質の開発」東北大学卓越大学院研究会、2013 年 2 月 6 日、東北大学 (招待講演)
10. Akira Ueda et al. "Introduction of selenium atoms into catechol-fused TTF system:

synthesis, structures, and properties of novel organic conductors" International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012), December 2, 2012, Miyazaki, Japan

11. 上田 顕 他、「セレン原子導入型カテコール縮環 TTF 誘導体を基盤とした新規有機伝導体の合成と構造、物性」第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 19 日、東京大学
12. Akira Ueda et al. "Hydrogen-bonded single-component organic conductors based on catechol-fused tetrathiafulvalene derivatives" International Conference on Synthetic Metals (ICSM2012), July 10, 2012, Atlanta, USA

〔その他〕

研究業績に関するウェブサイト URL: <http://www.researcherid.com/rid/A-2624-2012>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 顕 (UEDA, Akira)  
 東京大学・物性研究所・助教  
 研究者番号: 20589585