

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810044

研究課題名(和文) プロトンと電子が相関した水素結合ユニット型純有機伝導体の開発と機能開拓

研究課題名(英文) Development of Hydrogen-bond-unit-based Purely Organic Conductors with an Interplay between Proton and Electron

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らが独自に開発した新しいタイプの有機伝導体である「水素結合ユニット型有機伝導体」に関する研究をさらに深化・発展させるために、その構成要素となる電子ドナー分子の共役系を拡張した新規誘導体を設計・合成し、これらを用いた有機伝導体の作成および構造・物性調査を行った。母体とは根本的に異なる特異な結晶構造、水素結合様式、電子構造を有する新規有機伝導体の開発に成功し、プロトン-電子相関に対する新しい重要な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to expand the study on "hydrogen-bond-unit-based organic conductors", which are a new type of organic conductors originally developed by us, in this project, we have designed and synthesized their new component molecules with an extended pi-conjugated system and explored novel organic conductors based on them. As a result, interesting analogue systems, whose crystal structure, hydrogen bonds, and electronic structure are fundamentally different from those of the parent system, were successfully obtained, providing new important information about the interplay between proton and electron in this type of organic conductors.

研究分野：有機物性化学

キーワード：有機伝導体 水素結合 TTF 電子ドナー分子 拡張 電荷秩序

### 1. 研究開始当初の背景

プロトン-電子相関現象は、光合成などの生体反応において重要な役割を果たしており、生物学や化学分野を中心に古くから数多くの研究が行われてきた。さらに、物性科学や物質科学などの分野においても、このようなプロトンと電子の相関現象に注目が集まっており、例えば、キンヒドロンのような水素結合と電子移動が共存・相関する分子性錯体や、水素結合プロトンと $\pi$ 電子の相関を活用した有機(反)強誘電体などがこれまでに開発され、その構造・物性に関する研究が国内外で展開されている。その一方で、有機伝導体におけるプロトン-電子相関に関する研究例はいまだ限定的であり、基礎学術的にも未知な部分が多く残されている。

こうした背景の下、研究代表者らは最近、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) にカテコールを縮環させた Cat-TTF 誘導体を用いて、「水素結合ユニット構造」から構成されるプロトン-電子相関型純有機伝導体  $\kappa$ -H (図 1a) の開発に成功した。ユニット内において、結晶学的に等価な 2 個の +0.5 価の TTF 誘導体が  $[O\cdots H\cdots O]^{-1}$  型の水素結合で連結されており、ユニット全体として中性の開殻状態にある。結晶中に対してイオンや溶媒分子は存在せず、図 1b のように TTF 部位からなる  $\pi$  電子系伝導層が水素結合層で連結された非常に特異なパッキング構造を形成しており、伝導電子と水素結合

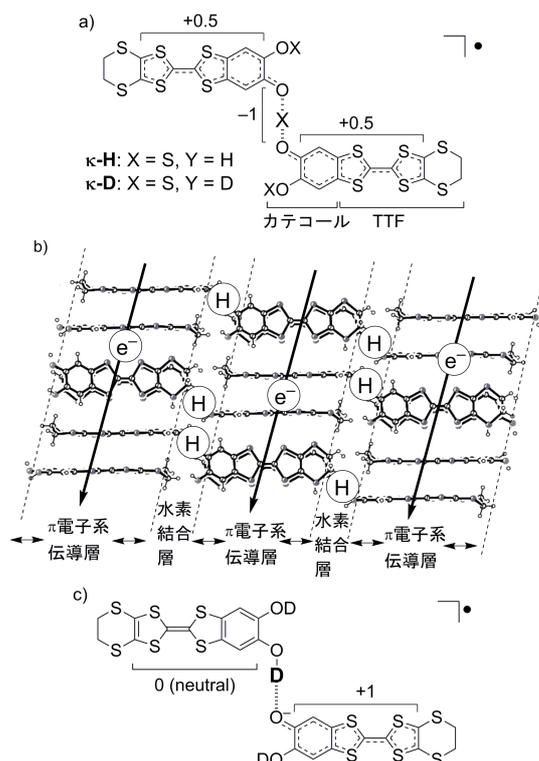


図 1. プロトン-電子相関型純有機伝導体  $\kappa$ -H および重水素置換体  $\kappa$ -D における水素結合ユニットの a) 化学構造と b) パッキング構造。c) 重水素置換体  $\kappa$ -D が低温下で示す重水素変位とユニット内での電荷不均化。

プロトン(水素原子)の間に効果的な相関が存在することが示唆された。そこで、水素結合部を重水素置換したところ ( $\kappa$ -D、図 1a)、大変興味深いことに、図 1c のように重水素の変位 ( $[O\cdots D\cdots O]^{-1} \rightarrow O-D\cdots O^{-1}$ ) が起こり、これを引き金として、ユニット内の TTF 部位間での電荷の不均化および電気伝導性、磁性の劇的な変化が生じた。これは水素結合の熱的なダイナミクスと電子層が顕著に相関していることを如実に示しており、この水素結合ユニットにおけるプロトン-電子相関の制御・変調による固体物性の制御、さらには新規な外部刺激応答型の機能性の開拓が可能であることを強く示唆している。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者らが独自に開発した新しいタイプの有機伝導体「水素結合ユニット型有機伝導体」の物質開発をさらに進め、本系におけるプロトン-電子相関についての知見をさらに収集し、これに関連した物性や機能・現象を開拓することである。

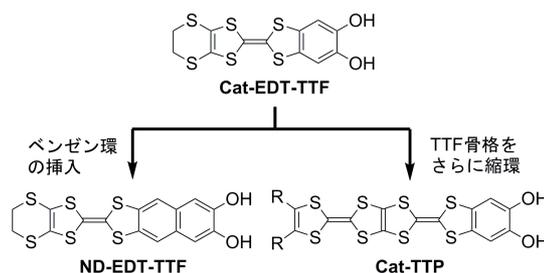
### 3. 研究の方法

上記したプロトン-電子相関について、本研究では特に、電子系分子骨格の変調効果に着目した以下の研究を行う。(1) Cat-TTF の共役系を拡張した新規電子ドナー分子を合成し、(2) これらを基盤とした水素結合ユニット型有機伝導体を作成し、その結晶構造解析や各種物性測定および理論計算を行い、構造-物性相関を明らかにし、プロトン-電子相関について考察を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 拡張型 Cat-TTF 系電子ドナー分子の合成

本研究では、下図に示した 2 種の拡張型新規 Cat-TTF 系電子ドナー分子 ND-EDT-TTF ならびに Cat-TTP を設計し、合成検討を行った。その結果、前者については合成に成功し、電気化学的測定や吸収スペクトル測定から、ベンゼン環の挿入により、母体よりも小さな HOMO-LUMO ギャップ、やや低いドナー性を有することが分かった。その一方で、後者の Cat-TTP については、水酸基をシリル保護した前駆体での合成には成功したものの、目的物の単離には至っていない。分子骨格の剛直性に起因して目的物の溶解度が大変低いためか、脱シリル後の精製が困難であった。置換基 R をうまく選択することで今後単離可能であると考えられる。



## (2) 水素結合ユニット型有機伝導体の合成と構造・物性

今回合成に成功した新規ドナー分子 **ND-EDT-TTF** を用いて、様々な条件下で電解酸化結晶化を試みた。中でも、母体  $\kappa$ -H の場合と同様に塩基存在下で電解酸化を行ったところ、暗茶色の板状晶が得られ、結晶構造解析の結果、ドナー分子に加え、 $\text{PF}_6^-$  アニオンと結晶水を含む伝導体結晶であることが分かった。興味深いことに、ドナー分子間に多数の水素結合が形成されており、この水素結合によって電気伝導層が連結されている(下図)。ただし、 $\kappa$ -H とは異なり、アニオン層も存在し、電気伝導層の間に挿入されていた。結晶学的に独立な3種類のドナー分子が存在し、結合長の解析から、それぞれ+0.8, +0.5, +0.2 程度の電荷を有することが見積もられ、すなわち、電荷不均化状態にあることが示唆された。さらに、水素結合層においては、脱プロトン化による  $\text{O-H}\cdots\text{O}^-$  型の水素結合も含まれている可能性が考えられ、図 1c で示したような水素結合と電子の相関による電荷不均化状態が形成されていることが示唆された。実際に、電気抵抗測定の結果、この電荷不均化(電荷秩序化)に起因すると思われる半導体的な温度依存性が観測された。これらの結果は、拡張による分子構造や電子ドナー性、プロトンドナー性の変化、そしてこれらによるプロトン-電子相関の変調をもたらした結果であると考えられる。今後、より良質な単結晶試料を合成し、詳細な構造解析実験および電子構造の考察を行う予定である。

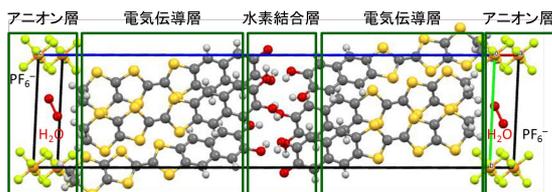
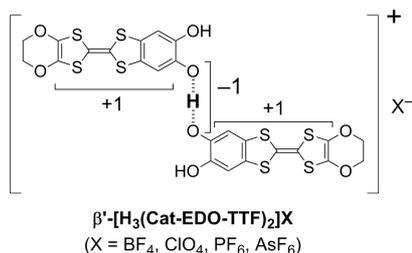


図2. 拡張型電子ドナー分子 **ND-EDT-TTF** を基盤とした新規プロトン-電子相関型有機伝導体の結晶構造

上記したように、設計したもう一種類の新規ドナー分子 **Cat-TTF** の合成を期間内に達成することに困難さが予想されたため、本研究開始直前に合成に成功した  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDP-TTF})_2]\text{BF}_4$  を基盤として、新規プロトン-電子相関型有機伝導体の探索を行うことにした。本物質(下図  $\text{X} = \text{BF}_4$ )は、 $\kappa$ -H における分子末端のエチレンジチオ基を



エチレンジチオ基で置換した分子 **Cat-EDO-TTF** からなり、 $\kappa$ -H とは異なり、TTF 部の電荷がそれぞれ +1 であり、対アニオン  $\text{X}^-$  を含むことで電気的中性となっている。そのため、 $\kappa$ -H とは本質的に異なる電子構造を有しており、そのプロトン-電子相関に大変興味を持たれる。本研究では、この系における  $\text{BF}_4^-$  アニオンを  $\text{ClO}_4^-$  や  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  に置換した新規類縁体結晶を作成し、その構造および物性を詳細に調査した。これらすべての類縁体は室温下で母体と同形の結晶を与えたが、大変興味深いことに、室温から冷却すると、母体のみが構造相転移を示した。この構造相転移は、+1 価に酸化されたドナー分子の - および side-by-side 相互作用と水素結合部の屈曲の運動によるものであるが、類縁体の結晶構造を詳細に比較したところ、今回のアニオン置換(アニオンサイズの増加)により side-by-side 相互作用が弱まり、その結果、転移が抑制されたことが示唆された。本系のプロトン-電子相関を理解する上で大変興味深く重要な結果である。

## 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 10 件)

A. Ueda, H. Kamo, H. Mori, “Unexpected Formation of *ortho*-Benzoquinone-fused Tetraselenafulvalene (TSF): Synthesis, Structures, and Properties of a Novel TSF-based Donor-acceptor Dyad” *Chem. Lett.*, **44**, 1538–1540 (2015). (査読有) DOI: 10.1246/cl.150701

S. J. Krivickas, C. Hashimoto, J. Yoshida, A. Ueda, K. Takahashi, J. D. Wallis, H. Mori, “Synthesis of racemic and chiral BEDT-TTF derivatives possessing hydroxy groups and their achiral and chiral charge transfer complexes” *Beilstein J. Org. Chem.*, **11**, 1561–1569 (2015). (査読有) DOI: 10.3762/bjoc.11.172

A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Mori, “Modulation of a Molecular  $\pi$ -Electron System in a Purely Organic Conductor that shows Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism” *Chem. Eur. J.*, **21**, 15020–15028 (2015). (査読有) DOI: 10.1002/chem.201502047

J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Mori, “Solid-Solid Phase Interconversion in an Organic Conductor Crystal: Hydrogen-bond-mediated Dynamic Changes of  $\pi$ -Stacked Molecular Arrangement and Physical Properties” *Chem. Commun.*, **50**, 15557–15560 (2014). (査読有) DOI: 10.1039/C4CC07810A

A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, H. Mori, "Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal" *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12184–12192 (2014). (査読有) DOI: 10.1021/ja507132m  
T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, H. Mori, "Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular-Lattice  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>" *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 177201 (2014). (査読有) DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.177201

[学会発表](計 3 4 件)

上田 顕, "Cat-TTF 系有機伝導体の開発研究", ISSP ワークショップ「分子性物質における電子 - 水素相関機能物性」, 2016 年 3 月 29 日, 東京大学 物性研究所 (千葉県柏市)

上田 顕, 他, "カテコール縮環 TTF 系有機伝導体における立体的置換基効果の探索", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学 京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

上田 顕, "「水素結合」と「電子」が関連した新奇な有機伝導体の開発と構造物性研究", 日本学術会議公開シンポジウム「物性物理学・一般物理学分野の展開と大型研究計画」, 2016 年 3 月 11 日, 日本学術会議 (東京都港区)

A. Ueda, et al., "Hydrogen-bonded purely organic conductors based on catechol-TTF: Hydrogen-bond-dynamics-based switching of conductivity and magnetism", *Pacificchem* 2015, Dec. 18 (2015), Honolulu (USA)

上田 顕, 他, "カテコール縮環 TTF 型純有機伝導体における S/Se 置換効果: 重水素 - 電子移動相転移に対する影響", 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 17 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

上田 顕, "構造有機化学を基盤とした物性開拓研究: 動的水素結合を有する特異な有機伝導体の開発", 構造有機化学若手研究者 ミニシンポジウム 2015, 2015 年 9 月 1 日, 九州大学 伊都キャンパス(福岡県福岡市)

上田 顕, "水素移動と電子移動が連動した新しい相転移現象の発見: 放射光 X 線を活用した有機伝導体の構造物性研究", 物性研 - 物構研連携研究会, 2015 年 8 月 6 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市)

上田 顕, 他, "カテコール縮環 TTF 型純有機伝導体における S/Se 置換効果: 重水素 - 電子移動相転移に対する影響", 第 9 回分

子科学討論会, 2015 年 9 月 17 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

A. Ueda, "Hydrogen-bonded purely organic conductors: Exploration of hydrogen-bond-dynamics-coupled electronic properties", ISSP-MPIPES Joint Workshop "Dynamics of Strongly Correlated Systems", Mar. 30 (2015), ISSP, The Univ. of Tokyo (Kashiwa)

上田 顕, 他, "セレン原子を導入したカテコール縮環 TTF からなる水素結合型純有機伝導体における重水素 - 電子移動型相転移現象", 日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学 船橋キャンパス (千葉県船橋市)

上田 顕, 他, "プロトン - 電子相関系純有機伝導体  $\kappa$ -X<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> (X = H, D) における圧力効果", 日本物理学会 第 70 年次大会, 2015 年 3 月 24 日, 早稲田大学 早稲田キャンパス (東京都新宿区)

上田 顕, "水素結合を活用した特異な開殻電子系分子システムの開発と物性・機能開拓", 分子技術イニシアティブセミナー「分子技術とスピン」, 2015 年 3 月 17 日, 大阪大学 豊中キャンパス (大阪府豊中市)

上田 顕, "水素結合ダイナミクスを活用した有機結晶の伝導性・磁性スイッチング", 構造有機化学若手研究者研究会 2014, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学 札幌キャンパス (北海道札幌市)

上田 顕, 他, "カテコール縮環 TTF および STF 誘導体を基盤とした水素結合型純有機伝導体: 水素結合部の重水素化で見た動的なプロトン - 電子相関現象", 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 22 日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

上田 顕, 他, "カテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤とした水素結合型有機伝導体におけるプロトン - 電子相関現象", 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7 日, 東北大学 川内北キャンパス (宮城県仙台市)

A. Ueda, et al., "A Unique Charge-order Phase Transition Induced by Hydrogen-bonded Deuteron Transfer in Purely Organic Conductors based on Catechol-fused TTF and STF Systems", *ICSM* 2014, Jul. 2 (2014), Turku (Finland)

[その他]

Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/A-2624-2012>

Google Scholar Citations: <http://scholar.google.com/citations?user=WUuqJhMAAAAJ&hl=en>

## 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