

論文の内容の要旨

水素結合の自由度と π 電子物性が相関した新規有機伝導体の開発 (Development of novel organic conductors with an interplay between hydrogen bond degrees of freedom and π electronic properties)

吉田順哉

第1章 序論

水素結合は、一般式 $A-H\cdots B$ で表される非共有結合性の相互作用であり、その結合の強さは、共有結合とファンデルワールス力の中間であると言われている。A, Bは電気陰性度の高い酸素や窒素などの元素が一般的であり、 $A\cdots B$ 、 $A-H$ 、 $B\cdots H$ 間の距離や $A-H\cdots B$ の水素結合角、荷電様式 (例えば、 $[O-H\cdots O]$ 、 $[O-H\cdots O]^-$) などの自由度、すなわち「水素結合の自由度」に基づく多様な結合様式を有している。さらに、このような自由度は、温度や圧力などの外部刺激による動的変化も示し、物質内の構造・配列制御のみならず、プロトン移動に代表される生体プロセスにおいても重要な役割を果たしている。

有機伝導体の分野においても、このような水素結合に着目した研究が古くから盛んに行われてきた。伝導性を担う π 電子系分子を水素結合で繋いだ系が数多く合成され、水素結合部位の距離や角度などの幾何学的な自由度に由来する多様な分子配列が構築され、その結果、特徴的な π 電子物性も見出された。このように、水素結合自由度の活用は、固体物性研究においても重要であることがこれまで示されてきた。しかし、このような系において、水素結合自由度と π 電子系分子の電子状態や系全体の π 電子物性は本質的に無関係であり、これらに間に直接的な相関はほとんどないと考えられる。

そこで本研究では、水素結合の自由度と π 電子物性の相関に基づく新規 π 電子物性、動的現象の開拓を目指し

(図1)、図2に示すカテコール縮環テトラフルバレン (Cat-TTF) を基盤とした水素結合ユニット構造を有する新規有機伝導体の開発を行った。我々のグループで最近見出されたこのユニット構造 [1] は、カテコール部位間の水素結合で連結されたレドックス活性な2個の π 電子系 TTF 分子から構成されている。最も重要なこととして、この系では、水素結合部位が-1価の電荷を有することと連動して、TTF 部位が酸化 (+X) されている。つまり、水素結合の荷電様式の自由度と π 電子構造が相関していると見ることができる。例えば、エチレンジチオ体 (R =

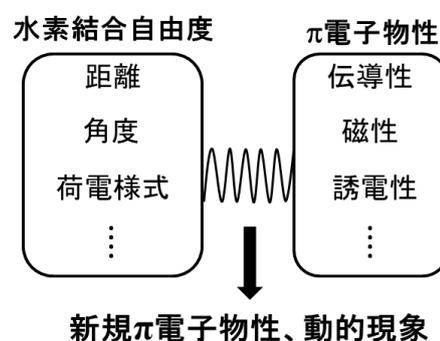


図1. 水素結合自由度と π 電子物性の相関による新規 π 電子物性と動的挙動

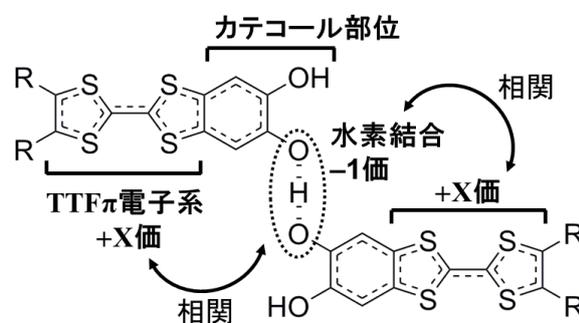


図2. 水素結合の荷電様式自由度と TTF π 電子構造の相関した水素結合ユニット

エチレンジチオ体 (R =

-SCH₂CH₂S-) 結晶 [1] は、この水素結合ユニットのみから構成されており、水素結合部位の-1 価に対する電荷補償によってそれぞれの TTF 骨格が+0.5 価に酸化されている。その結果、この物質は室温伝導度 $\sigma_{rt} \sim 3.5 \text{ S/cm}$ を示す良導性の半導体となり、これは水素結合の荷電様式の自由度が π 電子物性と相関した結果であると考えられる。

このような背景の下、本論文では、この特異なユニット構造を基盤として、水素結合の自由度と π 電子物性の相関現象をさらに探索するため、以下の2種類の Cat-TTF ドナー分子を用いた新規有機伝導体の合成を行い、その結晶構造と電子物性を詳細に調査した。具体的には、①エチレンジオキシ(EDO) 体 (Cat-EDO-TTF, R = -OCH₂CH₂O-) における水素結合部の動的な幾何学的自由度が相関した分子配列及び π 電子物性スイッチング現象 [2]、②ビスカテコール縮環体 (Bis(Cat)-TTF) を基盤とした多様な水素結合電荷自由度と π 電子物性が相関した自己ドープ型純有機伝導体結晶、を初めて見出すことに成功した。

第2章 水素結合部の動的な幾何学的自由度が相関した分子配列及び π 電子物性スイッチング現象 - [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ -

水素結合自由度を有する伝導体の開発を目的として、ドナー分子 H₂(Cat-EDO-TTF) を基盤として電気化学的成長法により単結晶の作成を行ったところ、新規の水素結合ユニット型伝導体 [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ の合成に成功した (図4)。結晶は、EDT 体と同様に、 π 電子系ドナー間が脱プロトン型水素結合 [O...H...O] によって繋がれたユニット構造を形成しており、その酸素間距離は

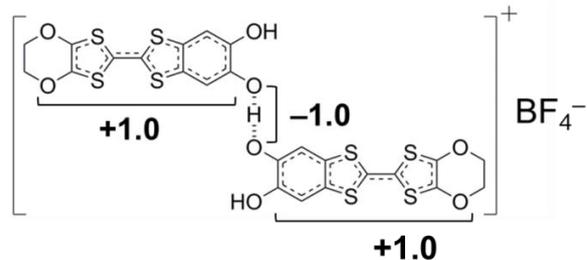


図4. 水素結合ユニット型伝導体 [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄

2.455(3)Å と非常に短く、強い水素結合であることが明らかとなった。酸素間の中心にある水素原子上には対称心が存在し、水素結合ユニットを構成する分子は結晶学的に同一の分子から構成される。また、ディスオーダーした BF₄ アニオンを含んでいた。電気伝導度測定の結果、半導体的挙動 (室温抵抗率 $\rho_{rt} = 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 、活性化エネルギー $\sim 135 \text{ meV}$) を示し、約 210 K において可逆的なヒステリシスが見られ、より高抵抗な低温相 (活性化エネルギー $\sim 165 \text{ meV}$) が存在することが分かった。また、磁化率測定からも、同様の温度領域において、非磁性となることが分かった。150 K での X 線構造解析の結果から、低温相では

水素結合ユニット内のドナー分子が作る2面角が大きく変化しており、高温相が180°であるのに対して、低温相は約147°で屈曲していた。ユニットを構成するドナー分子は結晶学的に非等価になり、水素結合間の水素の位置

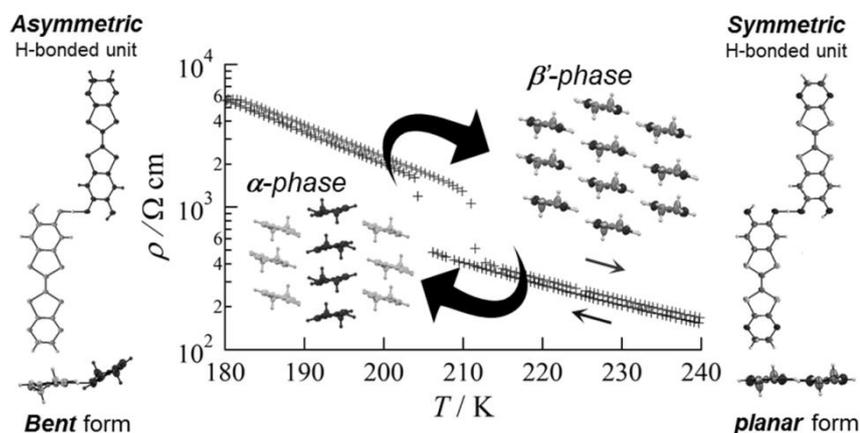


図5. 水素結合ユニット型伝導体 [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ における水素結合ユニットの屈曲、分子配列、及び伝導性のスイッチング現象

は中心から少しずれていた。一方で、TTFの酸化状態に違いはなく+1.0価のみであることが分かった。さらに、水素結合ユニットの構造変化に伴って、分子配列も大きく変化しており、高温相がβ'型であったのに対して低温相はα型分子配列となっていた。これは、ユニット内水素結合の屈曲と強い二量化による安定化を伴って、伝導度と磁性が変化した構造相転移であり、水素結合部の動的な幾何学的自由度が関連した分子配列及びπ電子物性スイッチング現象を本研究で初めて見出した(図5)。

第3章 アニオン置換による化学圧力効果を利用した動的水素結合自由度の関連したπ電子物性スイッチング現象の系統的研究

[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄の特異なユニット構造や相転移現象についてさらに理解を深めるため、対アニオンをClO₄, PF₆, AsF₆に置換した類縁体結晶を合成した。全ての結晶は270 Kにおいて同形構造であり、水素結合ユニットを有し、β'型のドナー配列を有していた。電気伝導度測定を行ったところ、全て半導体的な挙動を示し、アニオンサイズが増加するにつれて室温抵抗率が増加した(図6)。さらに、ClO₄, PF₆, AsF₆塩では、BF₄でみられた構造相転移に由来する抵抗率の異常が150 Kまで観測されなかった。また、磁化率測定の結果から、BF₄塩は構造相転移を伴って非磁性状態となるが、他の塩では、低温まで磁気異常は見られなかった。

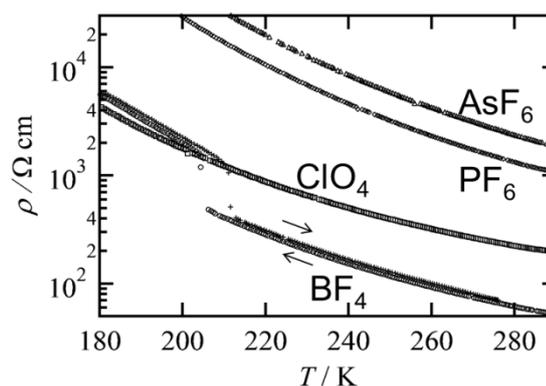


図6. 水素結合ユニット型伝導体 [H₃(Cat-EDT-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆)の抵抗率測定

このような物性の違いについて考察するため、これらの伝導体の結晶構造を比較した。アニオンサイズの増加に伴って、セル体積は連続的に増大し、a, c軸がほぼ一定あるのに対して、b軸は系統的に伸長していることが分かった。b軸の伸長に伴いドナーのS...S距離の増加、重なり積分の減少が見られ、結果、アニオン変化に伴う分子間相互作用の減少が抵抗率の増加を招いたと考えられる。以上のことから、水素結合ユニット型伝導体[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆)の幾何学的な自由度は、対アニオン変化に依存した水素結合ユニット間の分子間相互作用と密接に関連していると考えられる。

第3章 多様な水素結合電荷自由度とπ電子物性が関連した自己ドープ型純有機伝導体結晶の開発

水素結合自由度とπ電構造の関連した物質探索を行うため、多点的に水素結合を形成することのできるドナー分子として Bis(Cat)-TTF 分子を設計・合成した。今回、水素結合部の電荷自由度がπ電子構造と関連した伝導体の合成を行うため、脱プロトン化と酸化状態を有した自己ドープ型の有機伝導体の作成を行ったところ、Bis(Cat)-TTF ドナー分子のみから構成される伝導体の結晶を得ることに成功した。

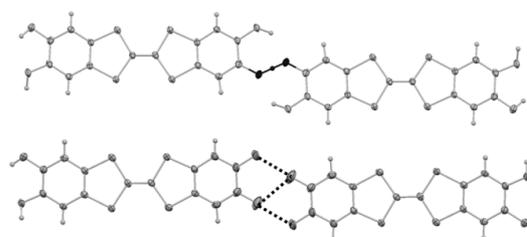


図7. Bis(Cat)-TTF同士からなる水素結合様式 上: 水素結合ユニット、下: ディスオーダーユニット

X線構造解析を200 Kで行った結果、結晶学的に独立な2分子のBis(Cat)-TTFが存在していた。図7に示すように、水素結合様式の違いによって、水素結合ユニットとディスオーダーユニットが存在した。伝導度測定の結果、図8に示すような半導体的挙動(室温抵抗率 $\rho_{rt} \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、活性化エネルギー $\sim 300 \text{ meV}$)を示した。分子の結合長から酸化状態を見積った結果、それぞれ+0.29(4)と+0.28(4)であった。以上の結果から、Bis(Cat)-TTFを基盤とした伝導体は水素結合ユニットに加えてディスオーダーユニットなどの多様な水素結合サイトが伝導層間を結んでおり、多様な水素結合電荷自由度によって、酸化状態が制御された新しい π 電子構造、 π 電子物性を実現することに成功した。

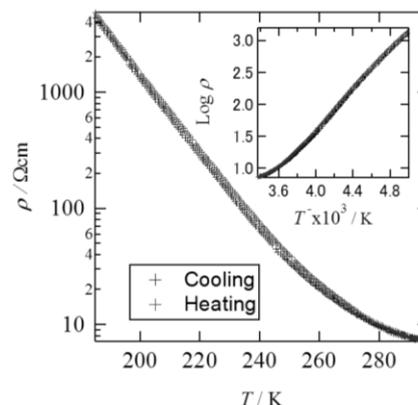


図8. Bis(Cat)-TTFのみからなる伝導体の電気伝導度

総括

本研究では、水素結合の自由度と π 電子物性の相関に基づく新規 π 電子物性、動的現象の開拓を目指し、以下の2種類のCat-TTFドナー分子を用いた新規水素結合ユニット型有機伝導体の合成を行い、その結晶構造と π 電子物性を詳細に調査した。① エチレンジオキシ体 $[\text{H}_3(\text{Cat}-\text{EDO}-\text{TTF})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) は、母体のEDT体とは異なり、-1価の対アニオンを含むことで、水素結合の荷電様式自由度とTTFの π 電子構造の相間が変調された新規の水素結合ユニット構造を有しており、特に BF_4 塩においては水素結合部の動的な幾何学的自由度と相関した分子配列及び π 電子物性スイッチング現象を見出すことができた。さらに、他の3種類の塩との系統的な比較から、この相間現象が対アニオン変化に依存した水素結合ユニット間の分子間相互作用と密接に関わっていることを指摘した。また、②カテコールを2つ縮環したBis(Cat)-TTFを用いて、多様な水素結合電荷自由度と π 電子物性が相関した自己ドーピング型純有機伝導体結晶を合成することに成功した。この系では、-1価の荷電様式の水素結合で繋がれたユニット構造に加えて、中性の水素結合で繋がれたディスオーダーユニット構造が存在し、この多様な水素結合電荷自由度、言い換えると自己ドーピングの度合の制御によって、EDT体やEDO体とは異なる π 電子構造及び π 電子物性を実現することができたと考えられる。以上のように、本論文において、水素結合の自由度と π 電子物性の相関に着目した新奇な有機伝導体結晶の開発研究を行うことにより、従来の系とは異なる π 電子物性や動的現象の開拓に成功した。これらの結果は、水素結合の自由度と π 電子物性が相関した多様な分子性物質の開発に対する重要な指針を与えるとともに、機能性有機材料・デバイスへの展開にとっても意義深い結果であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, H. Mori, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1344–1349.
- [2] J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Mori, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15557–15560.
- [3] H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi, H. Mori, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4385–4388.