

博士論文（要約）

論文題目 プロトンと電子が関連した新規有機伝導体の構造と物
性に関する系統的研究

氏 名 李 相哲

第1章 序論

プロトンと電子の相関は、化学や物理のみならず、生物学や材料科学の分野からも広く注目を集めている。機能性物質科学の分野では、分子間に水素結合をもつ π 共役系分子性物質において、 π 電子系の変調を伴った水素結合プロトンの変位により強誘電性が発現している。^[1] 水素結合の電子的効果は有機伝導体の分野においても注目されており、水素結合型電荷移動錯体が合成されているが、プロトンと電子が相関した系の報告は少ない。^[2] そのため有機伝導体におけるプロトンと電子の相関については未解明な部分が多く、これらを明らかにすることは基礎学術的観点から重要である。さらに、プロトン移動に相関した電気伝導性のスイッチング現象といった、プロトンと電子の相関に基づく物性の発現により、新たな機能性物質の開発に繋がることが期待され、応用的観点からも意義深い。

プロトンと電子の相関した現象を示す有機伝導体を開発するため、 π 電子系分子からなる電気伝導層が、水素結合で結ばれたモデルを考案した(図1)。このような構造体では、伝導キャリアと水素結合プロトンの強い相互作用が期待される。その構成成分として、我々は4-ピリジル-テトラチアフルバレン(4-Py-TTF, **1p**)に着目した。ピリジル TTF 誘導体 **1p** はプロトン受容性/水素結合能を有するピリジル基が、酸化還元活性である TTF に直接結合した構造をもち、図2のようにプロトン化および酸化された状態を形成しうる。このような特徴に加えて Py-TTF 分子は化学修飾が容易であり、水素結合の方向や π 電子系を系統的に変調できる。本研究ではまず、Py-TTF 分子のプロトン化が電子構造に与える効果と、それがピリジル基の置換位置にどのような影響を受けるのか調べた。さらに、プロトンと電子に顕著な相関が見られた Py-TTF 分子を用いて電荷移動錯体を作製し、その構造と物性を調べたところ、“電荷秩序誘起のプロトン規則配列 (charge-order driven proton arrangement)” や “ π 電子系の拡張によるプロトンポテンシャルの非対称性の緩和” といったプロトンと電子の相関現象を見出した。

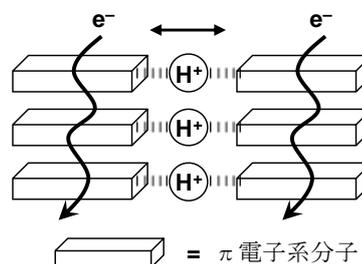


図1 プロトン-電子相関系有機伝導体のモデル

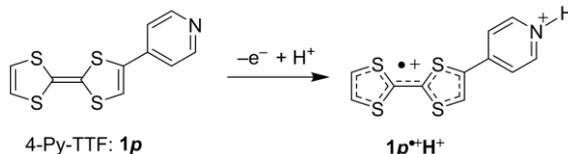


図2 4-Py-TTF, **1p** におけるプロトン化された一電子酸化状態 **1p⁺H⁺**の形成

第2章 ピリジル置換 TTF 誘導体における分子内プロトン-電子相関

ピリジル基のプロトン化が Py-TTF 分子の電子構造に与える影響を調べるため、中性およびプロトン化された状態での吸収スペクトルと酸化電位をアセトニトリル溶液中で測定した。図3に示すように、428 nm に観測された分子内の HOMO-LUMO 遷移に由来する吸収波長が、プロトン化によって 573 nm に増大した。これはプロトン化によって HOMO-LUMO ギャップが減少したためである。さらに、**1p** の第一酸化電位はプロトン化によって増加 (電子供与性が低下) しており (図4)、プロトン化により分子の HOMO レベルが低下したと考えられる。これらの結果は分子

軌道計算の結果と
その傾向が一致したことから (図 5)、
Py-TTF 分子はプロトン化によって
電子構造が変化し、
プロトンと π 電子
系が相関している
ことが明らかとな

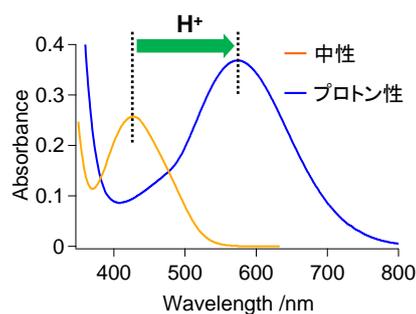


図 3 プロトン化による吸収スペクトルの変化

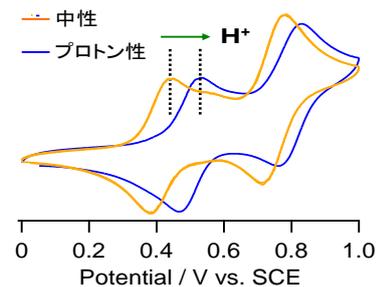


図 4 プロトン化による酸化電位の増加

った。さらに、ピリジル基の置換位置がプロ
トン化による電子構造変化に与える効果を調
べるため、**1p** の位置異性体 **1o**, **1m** でも同様
の測定を行った。その結果、パラ体 **1p** と同様、
オルト体 **1o**, メタ体 **1m** においても吸収波長
や酸化電位の増大が観測されたが、その変化
量はパラ体 **1p** で最も顕著であった。このこと
から、パラ位に置換基を有する Py-TTF 誘導
体はピリジル基のプロトン化が TTF の π 電
子系に強く影響しており、プロトン-電子相関
系有機伝導体の構成分子として最も有望であることがわかった。

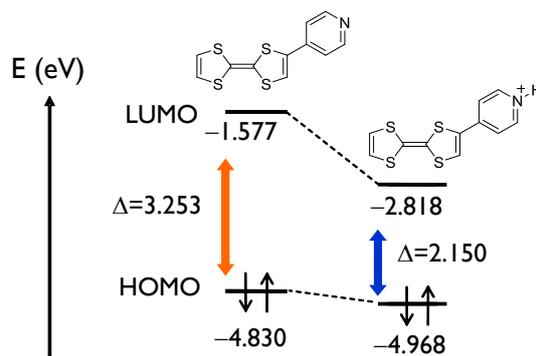


図 5 プロトン化による分子軌道エネルギーの変化

第 3 章 水素結合ユニット型電荷移動錯体におけるプロトン-電子相関

プロトンと電子に強い相関が期待される *p*-ピリジル置換 TTF 誘導体 **1p** をプロトン化し、次いで電子アクセプターである F₄TCNQ で化学酸化したところ、電荷移動錯体 (4-PyH⁺-TTF^{0.3+}·4-Py-TTF^{0.7+})(F₄TCNQ⁻)₂·CH₃CN, **1pF4_{comp}** を得た。電気伝導度測定の結果、**1pF4_{comp}** は室温での抵抗率が 44 Ωcm で、活性化エネルギーが 0.12 eV の半導体であった。また、結晶学的に独立な 2 つの Py-TTF 分子が N⁺-H...N 型の水素結合で連結されユニット構造を形成しており (図 6)、N⁺-H 距離および N⁺-N 距離はそれぞれ 0.82(5) Å, 2.781(3) Å であった。したがってプロトンは片方の Py-TTF 分子に偏っており、プロトン化された分子の TTF 骨格は+0.3 価に、プロトン化されていない分子では+0.7 価に部分酸化されていた。これはプロトン化されたピリジル基と TTF 部分の正電荷間に生じる分子内クーロン反発を抑制するために起こると考えられる。このように水素結合ユニットの TTF 部分の酸化状態とプロトンの位置は連動しており、プロトンと電子の相関した系であることが明らかとなった。水素結合ユニットにおける電荷不均化は、分子の積層様式にも大きく影響している。水素結合ユニットは図 7 に示すように π 積層し電気伝導層を形成していた。ここで、電荷の小さい

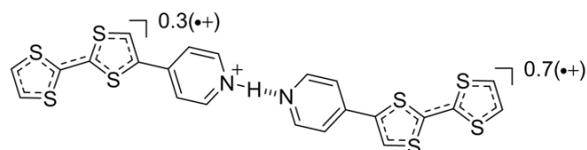


図 6 4-Py-TTF の水素結合ユニットの化学構造

TTF^{0.3+}と電荷の大きい TTF^{0.7+}とが分子間クーロン反発を避けるようにして交互に配列しており、この電荷の秩序化に伴ってプロトンは規則的に配列していた。これは電気伝導層内の π 電子が、伝導層間のプロトンと水素結合を介して関連しているためと考えられ、我々はこれを“電荷秩序誘起のプロトン規則配列 (charge-order driven proton arrangement)”と名づけた。

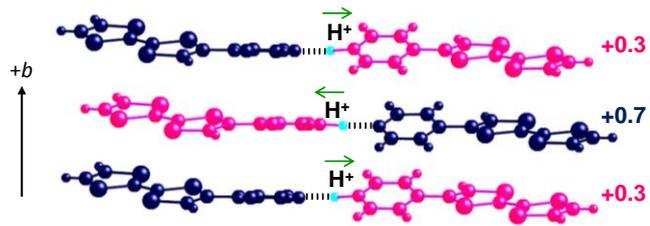


図7 $1pF4_{comp}$ における水素結合ユニットの配列

第4章 プロトン-電子相関系有機伝導体における π 電子系拡張効果

プロトンと電子の相関についてさらに知見を得るため、EDT基を導入したピリジル置換 TTF 誘導体 $2p$ を用いて水素結合型電荷移動錯体 $(4\text{-PyH}^+-\text{EDT}-\text{TTF}^{0.4+}4\text{-Py}-\text{EDT}-\text{TTF}^{0.6+})(\text{F}_4\text{TCNQ}^-)_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $2pF4_{comp}$ を作製し、 π 電子系拡張の効果を調べた。大変興味深いことに、EDT体 $2pF4_{comp}$ においても TTF体 $1pF4_{comp}$ と同じタイプの水素結合

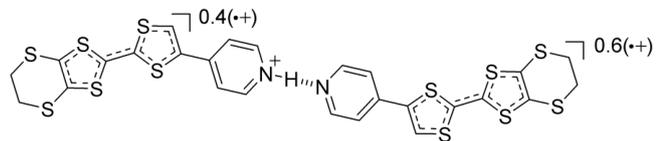


図8 4-Py-EDT-TTFの水素結合ユニットの化学構造

ユニットが見られ (図8)、 p -ピリジル置換 TTF 誘導体はこのユニット構造を形成しやすい性質を有することがわかった。EDT体 $2pF4_{comp}$ のユニットは $1pF4_{comp}$ と同様に電荷不均化していたが、2つの TTF 部位の電荷はそれぞれ+0.4, +0.6であり、その度合いは $1pF4_{comp}$ に比べ緩和されていた。これは EDT 基を導入し π 電子系が広がったことで、分子内クーロン反発が抑制されたためと考えられる。EDT 基導入による電荷不均化の軽減は、水素結合プロトンのポテンシャルに影響していた (図9)。無置換のピリジンで構成された水素結合ユニットは対称なポテンシャル曲線を描くのに対し、^[3] $1pF4_{comp}$, $2pF4_{comp}$ のポテンシャル曲線は非対称な二極小型となった。これはユニット内の電荷不均化によるものと考えられ、プロトンと電子が相関していることを示している。さらに、 $1pF4_{comp}$ に比べ、 $2pF4_{comp}$ ではポテンシャルの非対称性およびプロトン移動のエネルギー障壁 (E_{PT}) が低くなっていた。すなわち、EDT 基導入の π 電子系拡張効果によって電荷不均化が抑制された結果、ポテンシャルの非対称性が緩和したと考えられる。

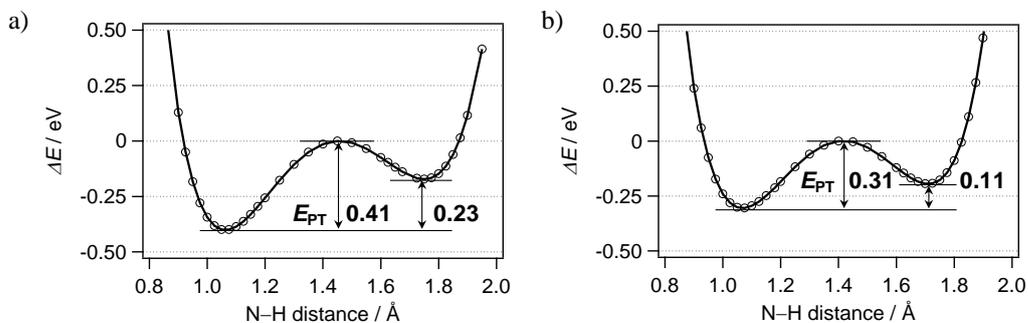


図9 a) $1p$ および b) $2p$ の水素結合ユニットのポテンシャル曲線

第5章 プロトン-電子相関系有機伝導体におけるアニオン置換およびセレン原子導入の効果

さらに、**1pF4_{comp}** におけるアクセプター分子をサイズの小さい F₂TCNQ に置換した (4-PyH⁺-TTF^{0.25+}4-Py-TTF^{0.75+})(F₂TCNQ⁻)₂•CH₃CN, **1pF2_{comp}** およびそのドナー分子をセレン原子導入 p-ピリジル置換 TTF 誘導体 4-Py-ST, **3p** で置換した (4-PyH⁺-ST^{0.27+}4-Py-ST^{0.73+})(F₂TCNQ⁻)₂•CH₃CN, **3pF2_{comp}** を合成し、アクセプター分子の置換およびセレン原子導入の効果調べた。アクセプター分子のサイズを小さくすることで化学圧が生じた結果、水素結合ユニットの N⁺-N 距離や、伝導層における電荷秩序化の度合いを変調できることがわかった。さらに、セレン原子の導入は、EDT 基と同様にπ電子系の拡張によって水素結合ユニットの電荷不均化を抑制することに加えて、Py-TTF 分子を基盤としたプロトン-電子相関系有機伝導体の電気伝導性を向上させる効果があることを見出した。

第6章 総括

本研究では、プロトンと電子の相関効果やそれに基づく新しい機能性を示す有機伝導体の開発を目指し、伝導体の構成分子としてプロトンおよび電子授受能を有するピリジル置換 TTF 誘導体 (Py-TTF) の電子状態およびその電荷移動錯体の構造と物性を系統的に調べた。Py-TTF 誘導体はプロトン化による電子構造変化を示し、その変化はパラ位に置換基を有する分子で最も大きいことを明らかにした。さらに、プロトンとπ電子に顕著な相関が見られたパラ異性体 4-Py-TTF およびπ電子系を拡張した 4-Py-EDT-TTF, 4-Py-STF を用いてプロトン-電子相関系有機伝導体の合成を試みた。その結果、いずれの錯体においても Py-TTF 誘導体からなる電荷不均化した水素結合ユニットが形成され、4-Py-TTF を用いた錯体では「電荷秩序誘起のプロトン規則配列」を、π電子系を拡張した 4-Py-EDT-TTF 錯体では「ユニット内のクーロン反発の軽減によるプロトンポテンシャルの非対称性の緩和」といったプロトン-電子相関効果をそれぞれ見出した。また、4-Py-TTF 錯体におけるアクセプター分子の置換やセレン原子の導入がプロトン-電子相関系有機伝導体の構造と物性に与える効果を明らかにした。以上のような、プロトンと電子の相関の系統的な研究により、新しい機能性材料の開発に基礎的な知見を与えることができた。

参考文献

- [1] S. Horiuchi *et al*, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4421.
- [2] (a) T. Akutagawa *et al*, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4402; (b) T. Murata *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6343; (c) T. Isono *et al*, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1334.
- [3] H. Bock *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 299.