

今久保独立主幹研究ユニット

Imakubo Initiative Research Unit

独立主幹研究員 今久保達郎
IMAKUBO, Tatsuro

当研究ユニットでは新しい構造と性質を示す有機伝導体の開発を行っており、(1) 結晶構造制御法の開発、(2) 超分子有機(超)伝導体の開発、(3) 有機伝導体の複合機能化、の三点を重点課題として研究を行っている。当研究ユニットの特色は化学合成の力を結集したゼロからのものづくりにあり、既知物質を流行に合わせて再構成した擬似的ナノテクノロジーとは一線を画している。また、時代環境に合わせた安全な合成ルートの開発にも積極的に取り組んでいる。本年度は昨年度合成した新物質の詳細な物性測定を進めるとともに、新たに BEDO-TSeF の初めての合成、ヨウ素結合を用いた新しい超分子有機伝導体の開発、シクロブチリデン骨格を含む新規 TTF 誘導体の開発などを行った。

1. BEDO-TSeF の初めての合成(今久保, 白旗, 木船)

BEDT-TTF 分子は、TTF 誘導体の中で最も良く知られた分子であり、過去に最も多くの超伝導体を与えたドナー分子でもある。BEDT-TTF の分子骨格をそのままに分子外側の硫黄原子を酸素へと置換した BO 分子は、骨格にエチレンジオキシ基を含むことから $\text{CH}\cdots\text{O}$ 型の水素結合により伝導体の結晶構造が支配されることが知られており、我々の開発したヨウ素結合系と比較できる点で興味深い分子である。この BO 分子内側の TTF 骨格を TSeF へと置換した BEDO-TSeF 分子は、BO の弱点である結晶性の低さを改善し、なおかつ原子半径の大きなセレンの導入により高い電気伝導性が期待されることから、永年ドナー分子としての性質が有望視されて来た。しかし、母体分子 BEDO-TTF の合成以来 15 年、BEDT-TTF のカルコゲン置換体としては唯一合成報告が無かった。今回我々は、猛毒の CSe_2 , H_2Se のいずれも全く使用せずに安全に BEDO-TSeF を合成可能な方法を確認し、中性分子の結晶構造と基礎的物性について明らかにすることができた。

2. 含ヨウ素 STF, TSeF 誘導体を用いた超分子有機伝導体の開発(白旗, 今久保)

含ヨウ素 TTF 誘導体はヨウ素結合により結晶構造を制御できることから、有機伝導体の成分分子として優れた性質を有している。一方有機伝導体の電気伝導性を向上させるためには、TTF 骨格の一部をセレンへと置換した STF および TSeF 誘導体を用いることが有効であることが知られている。我々が開発した新しい合成法により、様々な置換基を含む含ヨウ素 STF および TSeF 誘導体を安全に合成することができる。昨年度に引き続き新しい含ヨウ素 STF および TSeF 誘導体の合成を進めるとともに、定電流電解法によるカチオンラジカル塩の作成を系統的に行った。 $(\text{DIET-STF})_2 [\text{C}(\text{CN})_3]$ の室温伝導度は約 16 S cm^{-1} で、低温まで金属的性質を示し、10 K で半導体へと相転移する。X 線構造解析の結果から、Y 字型の $\text{C}(\text{CN})_3^-$ イオンの形状を反映したヨウ素結合に基づく特徴的な超分子構造により、二つのカラムが立体交差した特異な結晶構造を構築していることが判明した。同様の構造は、DIETSe の $\text{Cl-CH}_2\text{Cl}_2$ お

よび $\text{Br-CH}_2\text{Cl}_2$ 塩でも確認された。

3. シクロブチリデン TTF 誘導体の開発(武藤, 白旗, 今久保)

我々はヨウ素結合を用いた結晶構造制御について研究を行っており、結晶設計における分子間相互作用と立体障害の相補性についても考えていく必要がある。昨年度は、TTF 骨格に剛直な立体障害を導入した際の立体効果を検証するために嵩高いアダマンチリデン骨格を含む種々の TTF 誘導体を合成し、結晶中でアダマンチリデン部位が凝集した独特の分子配列様式が現れることを確認した。本年度は、アダマンチリデン骨格の対極にある極小のユニットとして、歪みエネルギーを持った炭化水素小員環であるシクロブチリデン骨格を導入した TTF 誘導体の合成を行った。原料ユニットの [1,3] ジチオール-2-チオンは通常の Wittig-Horner 反応により合成できたが、これをケトン体へと誘導する過程で目的とするケトン体以外に付加環化反応を経た特異なスピロ化合物が生成することがわかった。類似の反応は他の [1,3] ジチオール誘導体では全く知られておらず、シクロブタン環の歪みにより $\text{C}=\text{C}$ 結合の反応性が高まったことが原因と考えられる。

1. The first synthesis of BEDO-TSeF

BEDO-TSeF is practically the last promising analogue of BEDT-TTF, and its synthesis has long been awaited. We have achieved the first synthesis of BEDO-TSeF without the use of highly toxic reagents CSe_2 and H_2Se . The new donor has potential ability to construct $\text{CH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding as well as its sulfur analogue (BO) and it is interesting from a viewpoint of crystal engineering in organic conductors. Furthermore, the larger size of the selenium atom is expected to provide better crystal quality and higher electrical conductivity of the cation radical salts. These features are advantages for the preparation of novel organic metals including superconductors.

2. Supramolecular organic conductors based on iodinated STF and TSeF derivatives

Based on the research of the past two years, we have

safely synthesized a large number of iodinated STF and TSeF derivatives and prepared their cation radical salts by a galvanostatic electrocrystallization method. Among these new conducting salts, the C(CN)₃ salt of DIET-STF is metallic down to 10 K and it shows sharp metal-semiconductor transition at this temperature. X-ray structure analysis revealed that the “double column” structure is constructed by the strong I···N iodine bonds between the iodinated donors and Y-shaped anions. Similar “double column” structure is also observed in the crystals of Cl-CH₂Cl₂ and Br-CH₂Cl₂ salts of DIETSe.

3. Synthesis and properties of cyclobutylidene-TTF derivatives

To investigate the balance and competition of intermolecular interactions and the steric effects on the crystal structure of organic conductors, we have synthesized new TTF derivatives containing cyclobutylidene moiety. The key unit 5-cyclobutylidene-[1,3]dithiolo[4,5-*d*][1,3] dithiole-2-thione was synthesized by the Wittig-Horner reaction using an equimolar amount of cyclobutanone. We have found an unexpected addition-cyclization reaction in the synthesis of 5-cyclobutylidene-[1,3]dithiolo[4,5-*d*][1,3] dithiole-2-one and this is probably due to the activation of the C=C double bond by the strained cyclobutane ring.

Staff

Head

Dr. Tatsuro IMAKUBO

Members

Dr. Takashi SHIRAHATA
Dr. Rie SUIZU
Dr. Tsuyoshi MUTO
Ms. Megumi KIBUNE

Assistant

Ms. Yasue KAWAI

Visiting Members

Dr. Hitoshi OHNUKI (Tokyo Univ. Marine Sci. Technol.)
Ms. Mayuko OKAWA (WDB Co., Ltd.)
Dr. Ken-ichi SAKAI (Shinshu Univ.)
Dr. Ohki SATO (Saitama Univ.)

誌 上 発 表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文

Imakubo T., Shirahata T., and Kibune M.: “Synthesis, crystal structure and electrochemical properties of bis(ethylenedioxy)tetraselenafulvalene (BEDO-TSeF)”, Chem. Commun. **2004**, 1590–1591 (2004). *
Shirahata T. and Imakubo T.: “Synthesis of novel selenium-containing donors as selenium analogues of

diiodo(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene (DIETS)”, Org. Biomol. Chem. **2**, 1685–1687 (2004). *

Muto T., Sassa T., Aoyama T., Kimura M., Shirai H., and Wada T.: “Second- and third-order nonlinear optical properties of chiral phthalocyanine films”, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **5517**, 199–206 (2004). *

Aoyama T., Ribierre J., Sassa T., Kobayashi T., Muto T., and Wada T.: “9-(2-Ethylhexyl)carbazole for carrier transport and photorefractive materials”, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **5521**, 9–16 (2004). *

Sassa T., Muto T., Wada T., Takeda Y., Fujihara T., and Umegaki S.: “Strongly electric-field-dependent spatial properties of fanning beam in polymeric medium”, Appl. Phys. Lett. **86**, 084103-1–084103-3 (2005). *

藤原隆, 武田洋典, 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 梅垣真祐: “2 光波混合のためのプリズムカプラー型素子の最適化に関する研究”, 信学技報, No. OME2004-21, pp. 35–39 (2004).

[単行本・Proc.]

(総 説)

Imakubo T.: “Halogenated TTFs”, TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene, edited by Yamada J. and Sugimoto T., Kodansha, Tokyo, pp. 59–82 (2004).

口 頭 発 表 Oral Presentations

(国際会議等)

Imakubo T., Shirahata T., and Suizu R.: “Iodine bonding and hydrogen bonding in supramolecular organic conductors”, Japan-France Workshop on New Types of Functionality Materials Based on Organic-Inorganic Hybrid Compounds, (Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and others), Tokyo, Apr. (2004).

Ohnuki H., Saiki T., Imakubo T., Delhaes P., and Izumi M.: “Mixed valence Langmuir-Blodgett films formation with long alkyl-chained EDO-TTF and acetic acid”, Int. Conf. on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2004), (University of Wollongong and others), Wollongong, Australia, June–July (2004).

Shirahata T. and Imakubo T.: “Novel iodinated STF and TSeF derivatives: syntheses and properties of their cation radical salts”, Int. Conf. on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2004), (University of Wollongong and others), Wollongong, Australia, June–July (2004).

Imakubo T., Shirahata T., and Suizu R.: “Supramolecular organic conductors based on dips (= diiodo(pyrazino)diselenadithiafulvalene) and related TTF derivatives”, Int. Conf. on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2004), (University of Wollongong and others), Wollongong, Australia, June–July (2004).

Muto T., Aoyama T., Sassa T., Kimura M., Shirai H., and Wada T.: “Second- and third-order NLO properties of chiral phthalocyanine films”, SPIE’s 49th Ann. Meet.,

- Int. Symp. on Optical Science and Technology, Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials 4, Denver, USA, Aug. (2004).
- Aoyama T., Ribierre J., Sassa T., Kobayashi T., Muto T., and Wada T.: “9-(2-Ethylhexyl)carbazole for carrier transport and photorefractive materials”, SPIE’s 49th Ann.Meet, Int. Symp. on Optical Science and Technology, Organic Holographic Materials and Applications 2, Denver, USA, Aug. (2004).
- Sassa T., Fujihara T., Takeda Y., Muto T., Umegaki S., and Wada T.: “Photorefractive two-beam coupling device using polymeric materials”, Int. Conf. on Organic Photonics and Electronics 2005 & 8th Int. Conf. on Organic Nonlinear Optics (ICOPE 2005 & ICONO’8), Matsushima, Mar. (2005).
- (国内会議)
- 武藤豪志, 青山哲也, 和田達夫, 木村睦, 白井汪芳: “光学活性なカルバゾール共役系ポリマーの合成と光機能”, 第53回高分子学会年次大会, 神戸, 5月(2004).
- 藤原隆, 武田洋典, 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 梅垣真祐: “2光波混合のためのプリズムカップラー型素子の最適化に関する研究”, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 和光, 5月(2004).
- 青山哲也, Ribierre J., 佐々高史, 小林隆史, 武藤豪志, 和田達夫: “分散型ポリマーにおけるフォトリフラクティブ応答の液体カルバゾール温度依存性”, 第65回応用物理学学会学術講演会, 仙台, 9月(2004).
- 佐々高史, 武田洋典, 小林隆史, 藤原隆, 武藤豪志, 梅垣真祐, 和田達夫: “高利得フォトリフラクティブポリマーにおけるファニング光の伝播特性”, 第65回応用物理学学会学術講演会, 仙台, 9月(2004).
- 池上敬一, 大貫等, 和泉充, 今久保達郎: “有機ドナーのLB膜と有機アクセプターのLB膜との間の化学反応”, 第15回日本MRS学術シンポジウム, 東京, 12月(2004).
- 今久保達郎: “結晶構造制御を指向した有機伝導体の新物質開発”, 理研シンポジウム「第5回分析・解析技術と化学の最先端」, 和光, 12月(2004).
- 佐々高史, 武藤豪志, 和田達夫, 藤原隆, 武田洋典, 梅垣真祐: “Light control through photorefractive polymeric materials and device design”, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 3月(2005).
- 武藤豪志, 白旗崇, 今久保達郎: “シクロブチリデン骨格を導入した新規TTF誘導体の合成と性質”, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 3月(2005).
- 白旗崇, 木舩愛, 今久保達郎: “エチレンジオキシ基を有するTSeF誘導体の合成と性質”, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 3月(2005).
- 白旗崇, 今久保達郎: “臭素化DSDTFおよびTSeF誘導体の合成と性質”, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 3月(2005).
- 才木隆史, 大貫等, 今久保達郎, 木舩愛, 和泉充: “BEDO-TSeFを用いた金属的電荷移動塩薄膜の作成”, 第52回応用物理学関係連合講演会, さいたま, 3-4月(2005).