

2006年9月20日

独立行政法人 理化学研究所

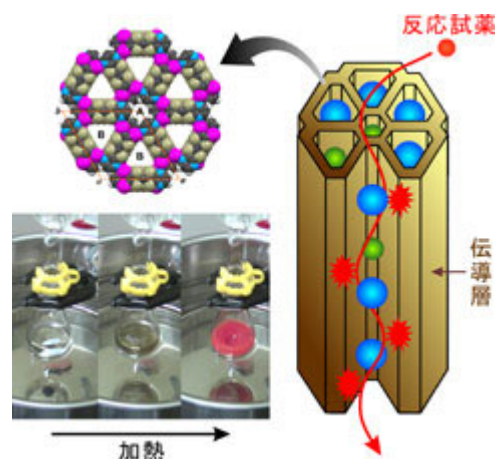
## リサイクル可能な新しい有機伝導体を開発

- 原料分子を簡単かつ90%の高収率で回収可能に -

産業革命以降、人間の生活は便利になっていく一方で、環境破壊も進んでしまいました。21世紀に入り、“このままではいけない！”と世界中が環境問題に取り組むようになりました。キーワードは、「環境にやさしい」、「リサイクル」。

理研フロンティア研究システム 独立主幹研究プログラム 今久保独立主幹研究ユニットは、リサイクル可能な有機伝導体の開発に世界で初めて成功しました。有機伝導体は、金属と同じように電気を通す性質を持ちますが、原料になっている有機分子には軽くて柔らかいという利点があり、携帯電話の電池の電極など身近なところにも使われています。今回、研究チームは、新しい有機分子「DIPSe（ジヨードピラジノテトラセレナフルバレン）」を使って、「チャンネル構造」という穴のあいた構造を持つ新しい有機伝導体結晶のシリーズを開発しました。この新しい有機伝導体は、電気を非常に良く流すだけでなく、「チャンネル構造」を反応試薬の通り道として利用することで、90%という高い回収率で原料の有機分子をリサイクルできることがわかりました。回収反応の操作も、特別な装置や試薬を必要としない簡便なものです。

今までの有機伝導体の研究は、出来あがったものを測って調べる「物理」の研究が中心でした。今回、初めて原料のリサイクルを実現したことは、有機伝導体の研究を、「環境にやさしいものづくり」に向かわせる転機となるかもしれません。



(図)新結晶の構造と原料回収反応の原理

2006年9月20日  
独立行政法人 理化学研究所

## リサイクル可能な新しい有機伝導体を開発

- 原料分子を簡単かつ90%の高収率で回収可能に -

### ◇本研究成果のポイント◇

- ・ 有機伝導体で初めてリサイクル性を実現
- ・ 含水溶媒中で60～70℃程度に加熱するだけの簡単操作
- ・ 回収試薬の通り道を確保する結晶構造制御で初めて可能に

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、リサイクル可能な新しい有機伝導体の開発に成功しました。これは理研フロンティア研究システム（玉尾皓平システム長）独立主幹研究プログラム今久保独立主幹研究ユニットの今久保達郎ユニットリーダーらの研究グループによる成果です。

有機伝導体では、電気伝導性を担う有機分子が反応性の高い部分酸化状態にあることや、結晶構造が層状であるために均一な化学反応を進行させるのに向かないことなどから、一度合成した伝導体結晶から原料の中性分子を効率よく回収して再利用するリサイクル化は困難とされてきました。

今回研究チームは、結晶構造制御のために設計した新しい有機分子「DIPSe（ジヨードピラジノテトラセレナフルバレン）」を用いて、従来の層状構造とは異なる特異なチャンネル構造を持った、新しい有機伝導体結晶のシリーズを開発しました。これらの新結晶は、金属的な高い電気伝導性を示すだけでなく、含水溶媒中で60～70℃に加熱還流するだけで、原料である中性分子をほぼ定量的（収率約90%）に回収出来ることがわかりました。この様な原料の回収反応は過去の有機伝導体結晶では例が無く、有機伝導体でリサイクル性を実現した初めての例となりました。また、結晶構造制御により実現した特異なチャンネル構造が反応試薬の通り道となって、ユニークなリサイクル性を実現する特徴を持ちます。環境保護の観点から資源の有効利用が期待されている現在、有機材料開発におけるリサイクル性の確保は重要な研究課題の一つであり、今回の研究成果は有機伝導体の工業利用に向けて新たな可能性を開くものと期待されます。

本研究成果は、英国の科学雑誌『*Journal of Materials Chemistry*』に掲載されるのに先立ち、オンライン版（9月19日付け）に掲載されるとともに、印刷版において表紙を飾る予定です。また、本論文は同誌のHot Paperにも選ばれており、ホームページ上にインタビュー記事が掲載されます。

## 1. 背景

分子量が1000以下の比較的小さな分子を用いた有機伝導体の研究は、その構成成分が有機合成によって段階的につくられる有機分子であることから、ボトムアップでの物質開発が可能であることが利点とされてきました。一方、有機伝導体の物性は、結晶構造にも大きく左右されますが、球状ではない様々な形を持つ有機分子

が結晶を構成するため、分子レベルでの物質設計は出来ても結晶レベルでの分子配列については設計が大変難しく、事前の予測は困難でした。そのため研究者の興味は、超伝導や磁性など出来上がった結晶中の電子の振る舞いを解明することであり、物性物理の観点からの解析的研究が中心でした。しかし、有機伝導体の結晶も人工的に合成された新物質の一つであると捉えてみれば、結晶そのものの反応性の探索や、さらなる新物質合成のための原料としての活用など、ものづくりの観点からの研究には未開拓の領域が広がっています。

## 2. 研究手法と成果

研究チームでは、有機伝導体の結晶構造制御の問題に、ものづくりの立場から取り組んでおり、特に構造制御力の強い分子間相互作用として、ヨウ素結合に着目してきました。ヨウ素結合とは、ヨウ素原子がつくる電子が不足した分子軌道に、窒素原子などの持つ分子内の結合に関与していない電子対が電子を供給することによって成立する、指向性の強い分子間相互作用です (図 1)。今回、ヨウ素結合部位として、分子内にヨウ素原子と窒素原子を併せ持つ有機分子「DIPSe (ジヨードピラジノテトラセレンフルバレン)」を新たに設計・合成し、電解酸化による有機伝導体結晶の作成を行いました (図 2)。DIPSe分子の持つヨウ素結合部位の模式図と、今回開発した新しい有機伝導体(DIPSe)<sub>3</sub>(anion)<sub>1.33</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>1.2</sub> (anion = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) の結晶構造を図 3 に示します。DIPSe分子は、指向性の強いヨウ素結合によって正三角形の超分子構造をとり、反応試薬の通り道として利用可能な、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などの対イオンとジクロロメタン分子を包接した二種類のチャンネル構造が存在します (図 3(b))。また、電気伝導を担うドナー分子であるDIPSeは、電気分解によって電子を引き抜かれて部分酸化された状態にあり、分子面に垂直方向に積み重なることで電気伝導性を獲得しています (図 3(c))。さらにこの結晶は、室温付近で 10<sup>-2</sup>Ωcm (=100Scm<sup>-1</sup>、ジーメンズパーセンチメートル) 程度と良好な電気伝導性を示し、250K (ケルビン) 付近までは温度の低下とともに抵抗が減少する金属的な挙動を示します。

この新結晶は空気中で一年以上にわたって安定ですが、水を含んだアセトンあるいはテトラヒドロフランといった有機溶媒中で 60~70°C で加熱還流すると、数時間で原料である中性のDIPSe分子を収率約 90% とほぼ定量的に回収出来ます (図 4、図 5)。従来の有機伝導体では、有機分子からなる電気伝導層と無機イオンからなる絶縁層が交互に積層した層状構造をとっていたため、外部からの反応試薬が電気伝導層と反応するためには一層毎に絶縁層を壊して接近する必要があり、同様の反応はうまく進行しませんでした (図 6(a))。しかし今回開発した新結晶は、結晶中に特異なチャンネル構造が出来ているため反応試薬の通り道を確保しており、副反応を起こすことなくスムーズに原料分子の回収反応が進行します (図 6(b))。また、NMRなどによる反応過程の追跡結果から、この反応で部分酸化状態にあるDIPSe分子を還元して中性に戻しているのは水分子であることもわかっており、特殊な試薬や反応条件を必要としない簡便さが大きな特徴です。

## 3. 今後の期待

環境保護の観点から、プラスチックを始めとした有機材料の研究では、リサイク

ル性の確保が欠かせない研究課題となっていますが、今まで工業的に利用されて来た有機伝導体は、使用後に原料を回収して再利用することは困難でした。今回開発した新結晶では、結晶構造制御により電気伝導性という機能を損なわずに高いリサイクル性を獲得できました。そのため、同様の設計手法を有機伝導体に限らず幅広い機能性有機材料へ応用していくことで、軽くて柔らかい有機分子の利点を維持しながら、手軽にリサイクルが可能な新しい有機材料が開発できる可能性があります。また、今まで電気伝導性をもつ結晶になった時点で完成品と考えられてきた有機伝導体が、結晶構造次第でスムーズな反応性を示すことがわかったことから、リサイクル性以外の反応性を探索していくことで、さらなる新物質合成のための中間体としての利用も期待出来ます。

<報道担当・問い合わせ先>

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

フロンティア研究システム 独立主幹研究プログラム

今久保独立主幹研究ユニット

独立主幹研究員 (ユニットリーダー) 今久保 達郎

Tel : 048-467-8792 / Fax : 048-467-8790

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

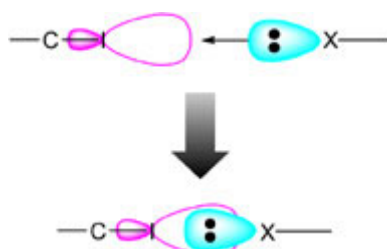


図1 ヨウ素結合のイメージ図

X=N (窒素)、O (酸素)、S (硫黄)、Cl (塩素)、など。窒素原子などが持つ分子内の結合に関与していない電子対 (図中青色) が、ヨウ素原子がつくる空の分子軌道 (図中ピンク色) に電子を供給することで、指向性の強い分子間相互作用が形成される。

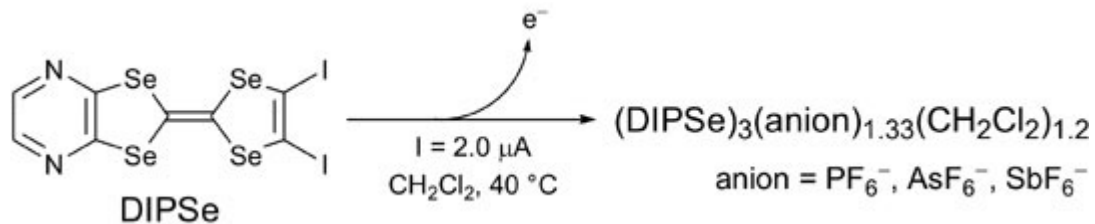


図2 電解酸化による伝導体結晶の作成

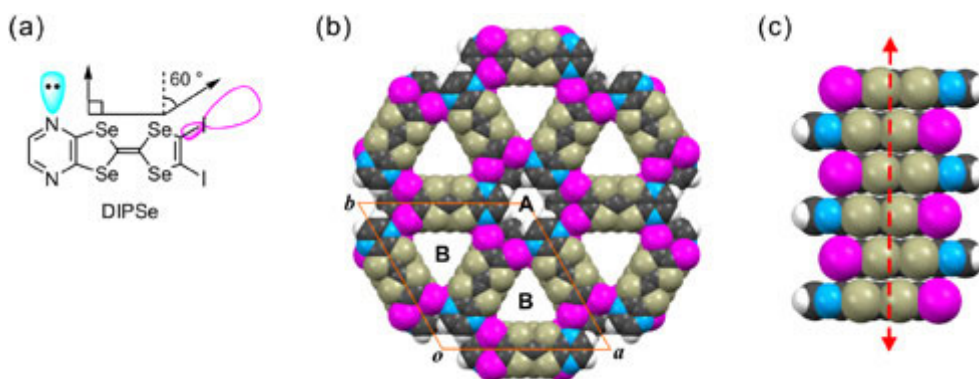


図3 開発した有機伝導体の模式図

(a) DIPSe分子の持つヨウ素結合部位の模式図。

(b) 分子面に垂直方向から見た $(\text{DIPSe})_3(\text{anion})_{1.33}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1.2}$ の結晶構造 (DIPSe分子のみを表示)。ピンク色の玉がヨウ素原子、青色の玉が窒素原子を表している。チャンネル構造A、Bが紙面に垂直方向に貫いている。

(c) 横から見たDIPSe分子の積層構造。電気は主にこの積層方向 (赤点線方向) に流れる。

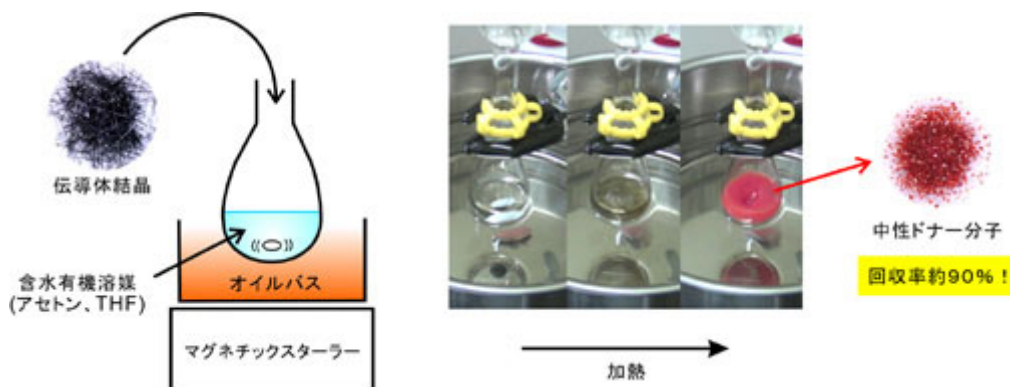


図4 回収反応の実験装置

(左) 概略図。(右) 伝導体結晶から中性ドナー分子が回収される様子。

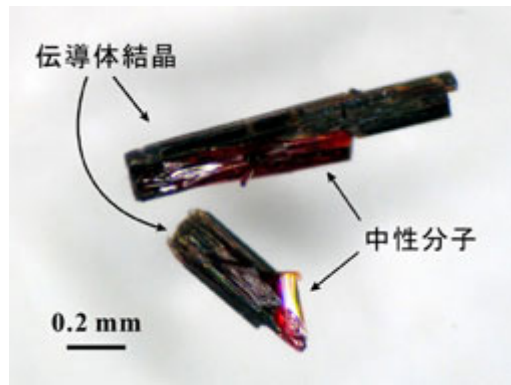


図5 回収反応の途中の様子

黒茶色の伝導体結晶から、中性の DIPSe 分子（赤橙色）が成長しているのがわかる。

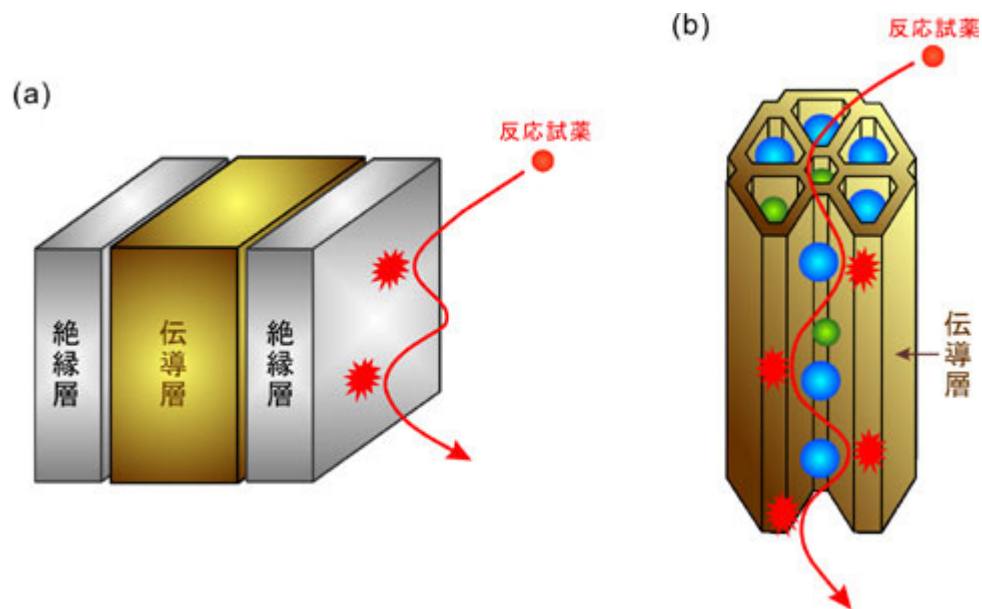


図6 開発した有機伝導体の原料回収反応の原理

- (a) 従来の層状構造を持つ有機伝導体。反応試薬は伝導層には容易に近づけない。
- (b) 今回開発したチャンネル構造を持つ有機伝導体。反応試薬はチャンネル構造を通過して結晶の奥深くの伝導層と反応できる。

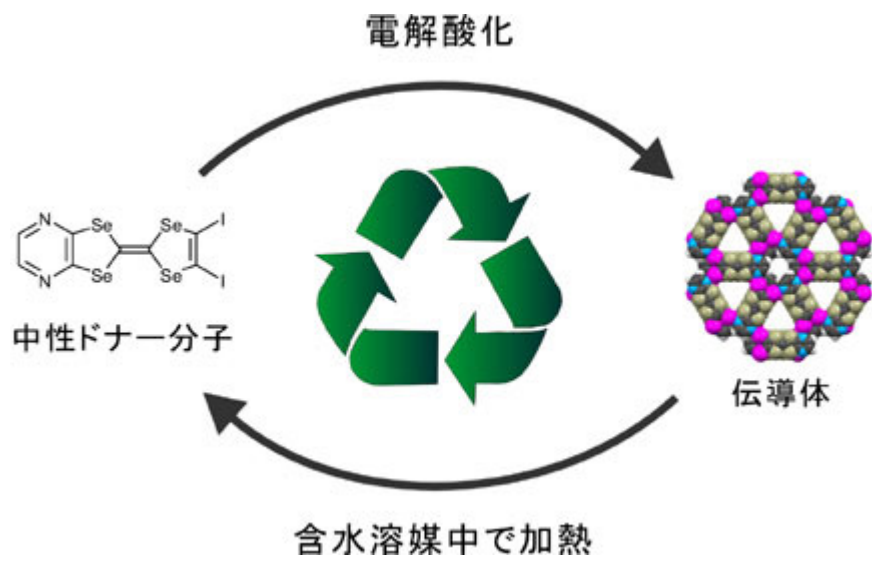


図7 今回開発した有機伝導体のリサイクルスキーム