

4P057

ピロン環を有する植物系バイオマス由来分子を用いた

電荷移動塩の構造と物性-(II)

(法政大院理工学研究科¹, 法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター², 森林総研³)

○高橋 りえ¹, 桑名良明¹, 蛭子絵野¹, Gene Frederick Gagabe², 稲見 栄一²,
大塚 祐一郎³, 中村 雅哉³, 緒方 啓典^{1,2}

Structure and solid state properties of charge transfer salts using lignin biomass with pyrone rings-(II)

(Grad. Sch. Sci. and Engin., Hosei Univ.¹, Research Center for Micro-Nano
Technology, Hosei Univ.², Forestry and Forest Products Research Institute³)

○Rie Takahashi¹, Yoshiaki Kuwana¹, Kaino Hiruko¹, Gene Frederick Gagabe²,
Eichi Inami², Yuichiro Otsuka³, Masaya Nakamura³ and Hironori Ogata^{1,2}

【序】

木質系バイオマスであるリグニンを微生物分解して得られる代謝生成中間体である 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) はピロン骨格を有する非対称な構造を有する分子である。我々は、PDC をベースとした新規電荷移動塩を合成し、その結晶構造および電子物性について系統的に調べてきた。本研究では、PDC とは異なるピロン環骨格(γ -pyrone)を持つジカルボン酸であるケリドン酸(Chel. acid)を用いて電荷移動塩を合成し、その構造および物性について比較を行った結果について報告する。

【実験】

電子供与性分子として BEDT-TTF(ET)を、電子受容性分子として PDC および chelidonic acid を用い、電解法により電荷移動塩を合成した。得られた結晶について SEM による結晶形態観察、結晶構造解析、電気抵抗率測定および ESR 測定を行い、結晶構造および電子物性の評価を行った。

【結果および考察】

Fig.1 に Gaussian09 を用いて分子軌道法計算 (密度汎関数法: B3LYP/6-311G(d)) により求めた一連の分子の HOMO および LUMO のエネルギー準位図を示す。ケリドン酸に比べ PDC は LUMO 準位が 0.1 eV 程度低く、優れた電子受容体であることを示している。

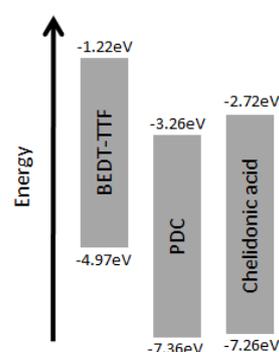


Fig.1. 本研究で用いた分子の
HOMO および LUMO エネルギー準位図

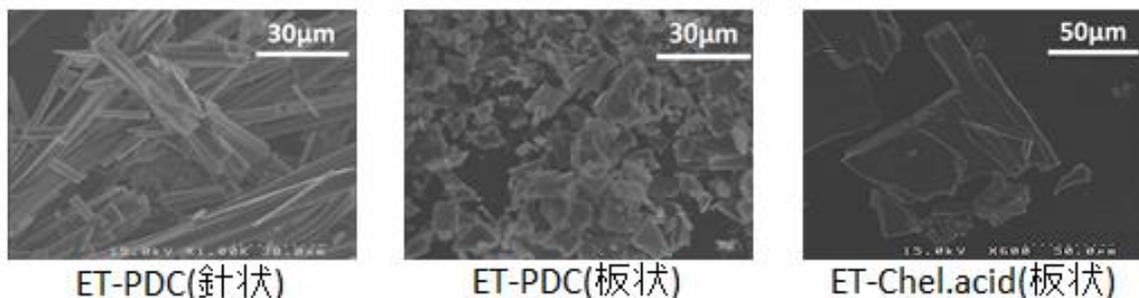


Fig.2 ET-PCD 結晶(針状および板状結晶)および ET-Chel.acid(板状結晶)の SEM 像

Fig.2 に、得られた結晶の SEM 像を示す。ET-PDC においては、原料の仕込み濃度および電流値により、針状結晶および板状結晶が選択的に生成し、結晶形態が制御できることが分かった。ET-Chel.acid においては、いずれの作製条件においても板状結晶のみが得られた。

Table1 に、各結晶のペレット試料の室温における電気抵抗率の値を示す。ET-Chel.acid に比べ、ET-PDC は電気抵抗率の値が小さく、特に ET-PDC(板状結晶)において電気抵抗率が最も小さいことが分かった。

Table1 各結晶のペレット試料の室温における電気抵抗率

電荷移動塩	$\rho_{rt}[\Omega \cdot \text{cm}]$
ET-PDC(板状)	1.01
ET-PDC(針状)	4.04
ET-Chel.acid(板状)	11.6

Fig.3 に、ET-PDC(針状)単結晶および ET-Chel.acid(板状)単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す。ET-Chel.acid(板状)においては、240 K 付近を境に電気抵抗率の顕著な増加が観測されたが、ET-PDC(針状)においては、測定を行った最低温度(88 K)まで電気抵抗率の顕著な増加は観測されなかった。

今回の結果から、ピロン環骨格を有する類似構造を持つ分子と比較して、PDC を用いた電荷移動塩は優れた電子物性を示すことが分かった。

本講演では、これらの結晶の結晶構造上の比較、および詳細な物性に関する分析結果について報告する。

References

1. Y. Otsuka, M. Nakamura, S. Ohara, Y. Katayama, K. Shigehara, E. Masai, M. Fukuda, J. Environmental Biotechnology, Vol.6, No.2, 93-103, 2006.

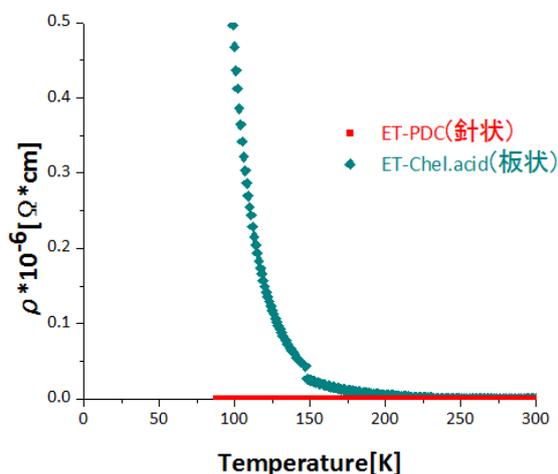


Fig.3 各結晶の電気抵抗率の温度依存性