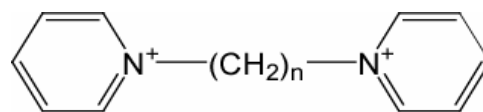


## 電荷間距離を制御したジカチオン TCNQ 塩の構造と物性

( 北大院理 ) 窪田 啓之、稲辺 保

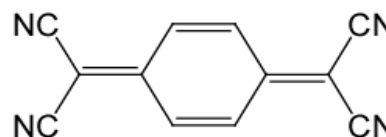
## [ 序 ]

本研究では、正電荷間の距離を炭素鎖長  $n$  の値を変えることにより系統的に制御できる図のようなジカチオンを合成し、TCNQ を対アニオンとした塩を作成して、炭素鎖の長さが TCNQ の配列にどう影響するのかを調べている。このジカチオンを用いた場合、水素結合のように分子間に強力な引力が働かないので、分子内の炭素鎖長の増減による正電荷間距離の系統的な制御が結晶中の分子配列にどのように影響するのかをみることができると期待した。



## [ 実験 ]

ジカチオン成分は、 $1,n$ -ジヨードアルカンとピリジンとを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩と TCNQ を熱アセトニトリル中で混合、徐冷し、ジカチオン TCNQ 塩を得た。



この方法により、 $n=3\sim 8$  の TCNQ 塩の作成を試み、そのうち  $n=3, 4, 6$  のときに単結晶が得られた。これらの単結晶について X 線構造解析および伝導度測定を行った。

## [ 結果・考察 ]

3 つのジカチオン TCNQ 塩の構造を図 1 に示す。

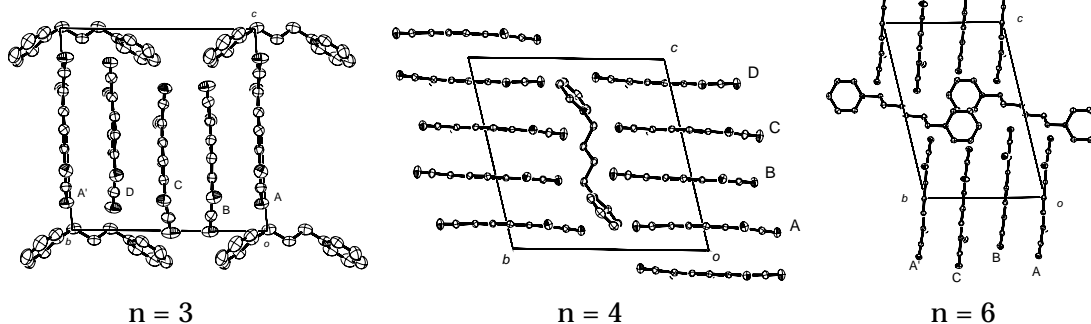


図 1

空間群は  $n=3$  の塩で  $P1$ 、 $n=4$  と  $n=6$  の塩では  $P-1$  であった。ジカチオンと TCNQ 分子の組成比は  $n=3$  と  $n=4$  の塩で  $1:4$ 、 $n=6$  の塩では  $1:3$  であり、TCNQ 分子中の炭素 - 炭素結合の長さから、いずれの TCNQ 塩においても TCNQ 分子は部分酸化状態であることがわかった。また、TCNQ 分子は組成に対応して、3 枚または 4 枚周期でスタックしている。

また、電気伝導度測定の結果、これらの TCNQ 塩はいずれも熱活性型 (半導体的) の伝導挙動を示し、 $n=6$  の TCNQ 塩 ( $R_T = 28.8 \text{ cm}$ ) は他の 2 つの TCNQ 塩 ( $n=3$ :  $R_T = 4.28 \times 10^3 \text{ cm}$ ,  $n=4$ :  $R_T = 2.52 \times 10^3 \text{ cm}$ ) に比べて比抵抗が 2~3 桁低い、すなわち

電気伝導性が高いことがわかった。この理由を以下で考えてみる。

各塩について TCNQ 分子を原点に近い方から順に A、B、C、・・・とする。カラム 1 周期分の TCNQ 分子を、その分子面に垂直な方向からみると、図 2 のようになる。

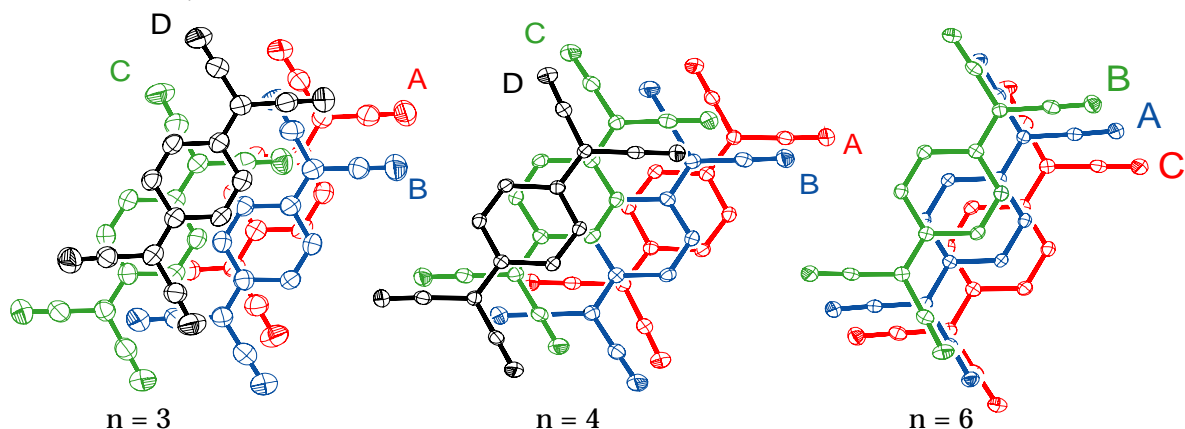


図 2

スタック方向に隣り合う TCNQ 分子間のうち、 $n=3$  の塩の BC 間で、 $n=4$  の塩の DA' 間でそれぞれ、キノイド環の重なり部分が全く無いほどの大きなずれがあることがわかる。一方  $n=6$  の塩では、環の重なる部分が無いほどのずれはどの TCNQ 分子間にもみられない。したがって、TCNQ カラムの伝導パスはより均一で、比抵抗が小さいことと矛盾がない。次に、炭素鎖長と、ジカチオン分子の配列、ジカチオンと TCNQ 分子の組成比との関連を考えてみる。

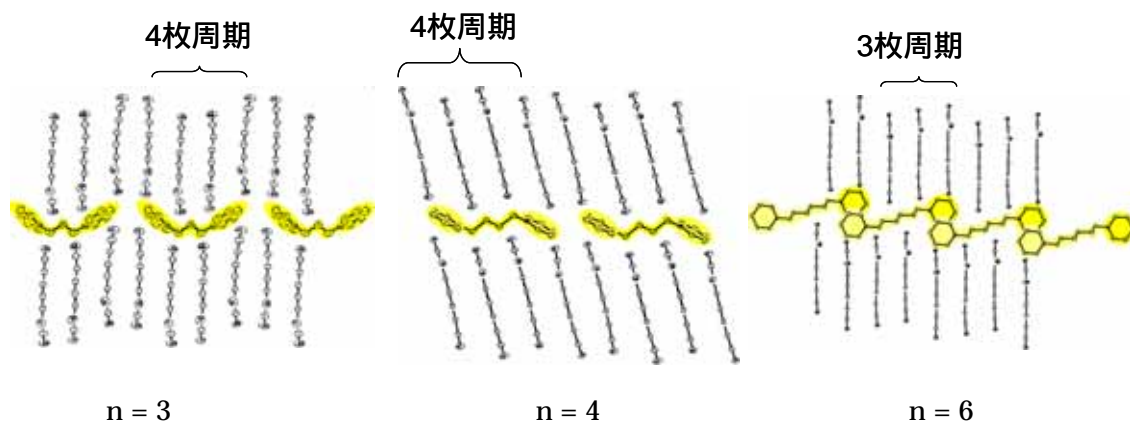


図 3

前述のように、ジカチオン TCNQ 塩の結晶中において、TCNQ カラムの 1 周期分の分子数は、 $n=3, 4$  のとき 4 で、 $n=6$  のとき 3 となっていて、単純に炭素鎖長に依存するわけではない。図 3 に示すように、 $n=3$  の塩では、炭素鎖が奇数のため、ピリジン環を重ねる配列にはならず、カラム軸に対して TCNQ 分子面がほぼ直交するように配列している。 $n=4$  ではジカチオンはトランス型で配列し、カラム軸に対して TCNQ 分子面が斜めになることで、面間距離がほぼ同じになるように調節されている。 $n=6$  になると、ジカチオンどうしが、ピリジン環が重なるように配列しており、実質的なジカチオンの長さは短くなっている。そのため、 $n=3, 4$  のときよりも短い 3 枚周期の TCNQ カラムとなっている。

これらの傾向が炭素鎖長によってどのように変化するのかをより系統的に調べるために、現在  $n=5, 7, 8$  の TCNQ 塩の作成を進めている。