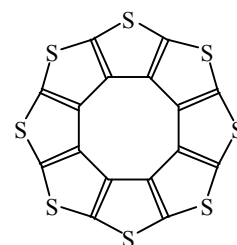


## サルフラワー分子 $C_{16}S_8$ の結晶成長と電気化学測定

(名大院・理<sup>1</sup>,名大・物質国際研<sup>2</sup>) ○藤本卓也<sup>1</sup>,松下未知雄<sup>1</sup>,阿波賀邦夫<sup>2</sup>

【序】2006年に発表されたサルフラワー分子 $C_{16}S_8$

(1)<sup>[1]</sup>は、有機/分子エレクトロニクス材料として期待される。これまでの研究で1のX線単結晶構造解析に成功しており、強い分子間S-S相互作用(図1赤線)を有することが確かめられた。<sup>[2]</sup>TTF類縁体に代表されるように強い分子間相互作用は電気伝導性に大きな役割を演じると期待される。今回、1の薄膜を



サルフラワー分子(1)

作成し、XRD測定による配向性の評価と電気化学測定を行った。薄膜のCV測定では、有機溶媒や水を溶媒に用いると、膜の不安定性や溶媒窓の不足から測定することができなかったが、極性が高く溶媒窓の広いイオン液体を用いたところ、可逆的な酸化反応を観測することができた。また、UVや電気抵抗についてin-situ測定を行い、その結果からも電気化学的挙動を考察した。

【実験】既報の方法に従い1を合成し、ITO, Si基板上に真空蒸着した。XRDで薄膜の構造を評価し、イオン液体DEMEを溶媒に用いて電気化学測定を行った。in-situ電気抵抗測定では交流電源を用いることにより、直流電源で測定しているCVからの漏れ電流を極力小さくし、抵抗成分のみ測定した。

【結果と考察】分子1の薄膜XRD測定からは(011)面(図1青面)が基板に平行に成長することが分かった。図2(a)にCV測定の結果を示す。DFT法による分子軌道計算によると、1は大きなバンドギャップを持つとされるが、実際の測定により弱いドナーであることが確かめられた。酸化状態のまま取り出しEPR測定をすると、 $g=2.004$ のピークを観測することが出来た。これは硫黄含有化合物のラジカル種が存在することを示唆している。

そこで、電位を変えながらin-situ電気抵

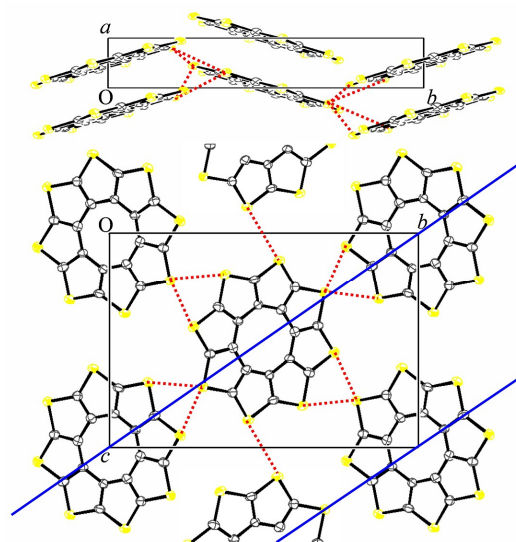


図1. 分子1の結晶構造。  
実線は(011)面を表す。

抗測定を行い、その状態を観察した。結果を図2(b)に示す。はじめは絶縁体であるが、酸化ピークの直前から急激な抵抗の減少を見ることが出来た。この結果は部分酸化状態が存在し、1対1塩を形成する以前の混合原子価状態で最も伝導性が高くなることを示唆している。

酸化反応に伴い色に変化する顕著なエレクトロクロミズムを示したので *in-situ* UV-Visible測定を行った。結果を図3に示す。酸化前は光の干渉と考えられる薄赤色を呈しているが、酸化することで青色に変化した。また、再還元中の第1ピークで濃赤色が観測され、第2ピークを過ぎると薄赤色となった。TD-DFT法による計算結果と照らし合わせると、青色の状態は+2価、濃赤色の状態は+1価の状態であると推定された。

以上より、本研究ではイオン液体を用いることにより**1**の可逆的な酸化反応を観測し、詳細な電気化学的挙動を解明することに成功した。

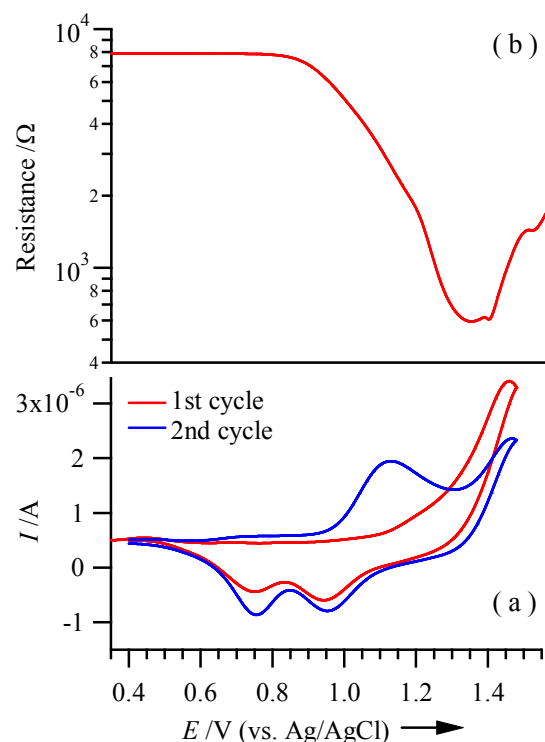


図 2. 分子 **1** のボルタグラム(a)と 1st cycle の抵抗値(b)

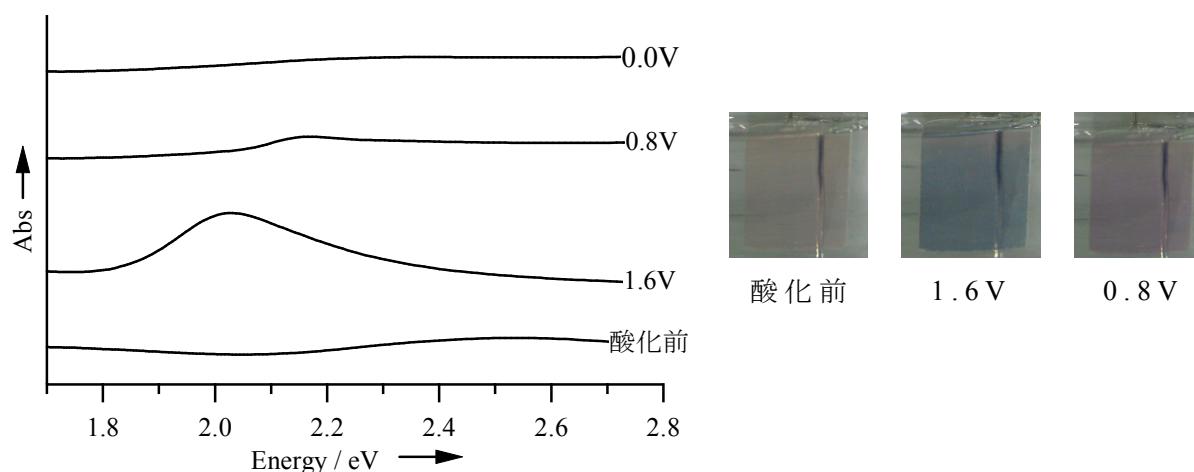


図 3. 分子 **1** の酸化前(a), 1.6V(b), 0.8V(c), 0.0V(d)での UV-Visible スペクトルと薄膜の写真

[1] V. G. Nenajdenko *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7367.

[2] T. Fujimoto *et al*, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6053.