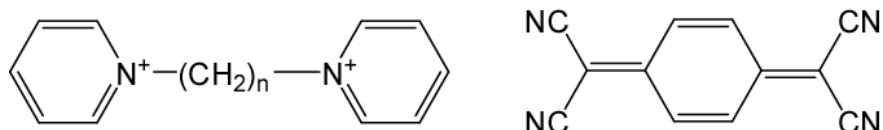


## 電荷間距離を制御したジカチオン TCNQ 塩の構造と電気伝導性

( 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。



[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、 $n = 3, 4, 5, 6$  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]

4つのジカチオン TCNQ 塩の構造を図1に示す。

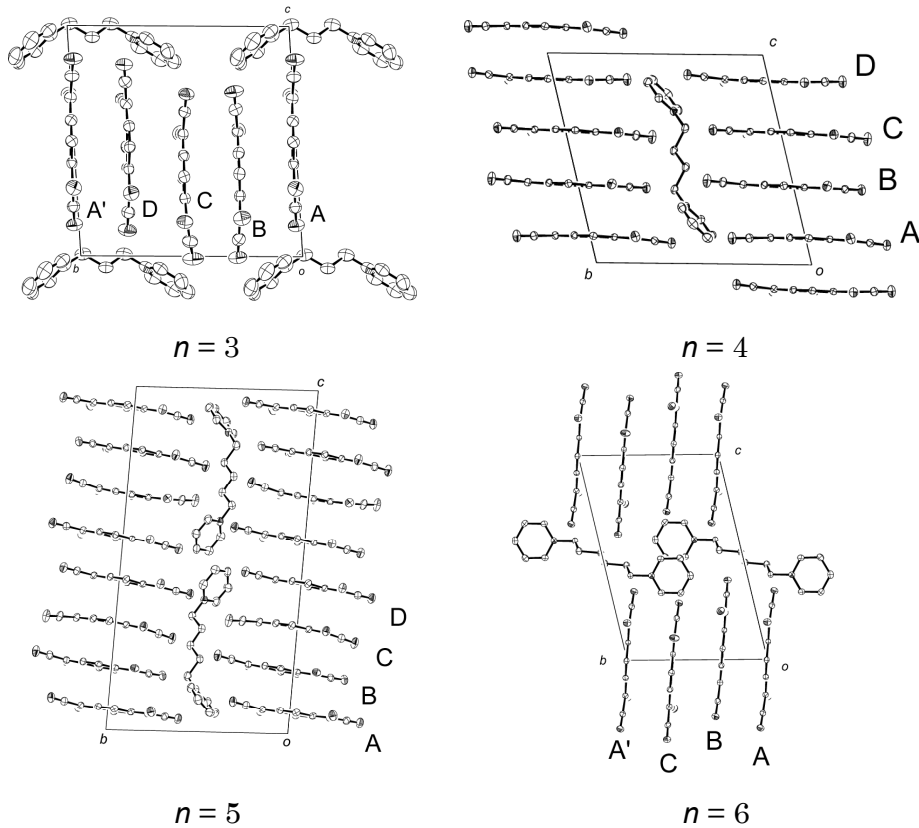


図1 各炭素鎖長でのジカチオン TCNQ 塩の結晶構造

空間群は  $n = 3$  の塩で  $P1$ 、 $n = 4, 5, 6$  の塩では  $P-1$  であった。ジカチオンと TCNQ 分子の組成比は  $n = 3, 4, 5$  の塩で  $1 : 4$ 、 $n = 6$  の塩では  $1 : 3$  であった。各塩のカラム 1 周期分の TCNQ 分子の形式電荷は、 $n = 3, 4$  でそれぞれ 4 分子とも  $-1/2$  程度、 $n = 6$  では  $-2/3$  程度でほぼ均一に分布していたが、 $n = 5$  では 4 分子のうち 2 つの分子で  $-0.1$ 、 $-0.9$  となっており、電荷の偏りが生じていた。

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 ( $\rho_{RT} = 28 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) は他の 2 つの TCNQ 塩 ( $n = 3 : \rho_{RT} = 4.3 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ,  $n = 4 : \rho_{RT} = 2.5 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ,  $n = 5 : \rho_{RT} = 1.2 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) に比べて比抵抗が約 2 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。

TCNQ 塩の伝導性は、TCNQ カラムの  $\pi$  電子軌道の重なり具合に依存する。それぞれの塩について、カラム 1 周期分の LUMO と LUMO の間の、TCNQ の重なり積分を計算したところ、 $n = 3$  と  $n = 4$  の塩では、軌道の重なりが大きい状態と小さい状態が交互にあらわれており、カラム内の 1 周期の中で TCNQ がさらに二量体化していることがわかった。 $n = 5$  と  $n = 6$  では、周期をまたぐごとに重なり方が小さくなるものの、周期内では重なりが大きい状態が保たれている。しかし、 $n = 5$  では、 $n = 3$  と  $n = 4$  に比べて桁が変わるほどの比抵抗の減少は観測されなかった。これは、カラム 1 周期のなかで 2 つの TCNQ 分子が電荷分離を起こしているため、そこで電気伝導が阻害されるからだと考えられる。

続いて、各塩でのジカチオンの配列とカラム方向についての TCNQ 分子間の面間距離について考察する。 $n = 3$ 、 $n = 4$  のときは、ジカチオンは並進的な繰り返し配列をしている。 $n = 4$  では炭素鎖が偶数なのでピリジン環が平行に向かいあうように配列する。 $n = 5$  はこれまでの 2 つの塩と違い、ジカチオンが交互に反転しながら配列し、TCNQ カラムの方向は軸方向ではなく、 $[201]$  方向になっている。 $n = 6$  は最も特異的で、ピリジン環が重なるように配列していて、1 周期分の TCNQ 分子数は、4 個ではなく 3 個に減少している。ジカチオン分子は炭素鎖の長さによって配列が変化するが、TCNQ 分子の面間距離はどれも  $3.2 \text{ \AA}$  前後となっている。したがって、この系では、TCNQ 分子間の面間距離がほぼ一定になるようなパッキングが選択されており、このためジカチオン分子は炭素鎖長が増えるにつれて単純な 1 次元的配列から 2 次元方向に広がる配列となることがわかった。分子間に水素結合などのネットワークが働かないジカチオンを用いたことで、カチオン成分のパッキングの自由度が増し、一方 TCNQ は好ましい自己集積形態を優先したといえる。