

## 2P060

### 6-アミノベンゾチアゾール-TCNQ の構造と物性

(和歌山大院システム工\*, 和歌山大システム工\*\*)○岩崎英生\*, 山門英雄\*\*

#### 【序】

電子受容体(アクセプタ)と電子供与体(ドナー)を組み合わせる事で電荷移動錯体を形成することが出来る。今回ドナーにヘテロ環を有するベンゾチアゾールに電子供与基であるアミノ基を導入した 6-アミノベンゾチアゾール(6-ABT)(図 1 参照)を用いた新規錯体の合成を行いその構造と物性を調べた。

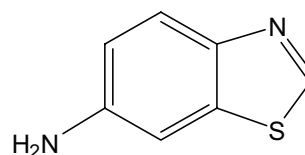


図 1 6-ABT の分子構造

#### 【実験・結果・考察】

6-ABT(透明)約 5mg、TCNQ(橙色)約 7 mg をアセトニトリル 2ml に加えた。試料と溶媒を混ぜると溶液がすぐに黒緑色に変化した。試料が溶けきるまで溶液を加熱し、室温で 1 時間ほど冷却し、黒色板状の結晶 (300 $\mu$ m, 120 $\mu$ m, 40 $\mu$ m) を得た。

得られた黒色結晶について重クロロホルム溶媒に溶かし  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。測定の結果 6-ABT と TCNQ のシグナルが得られたことから黒色結晶は 6-ABT と TCNQ の錯体、そして面積強度から 1:1 錯体だと推測できる。また元素分析の結果(Obs. H: 3.01%, C: 64.56%, N: 23.92%)からも 1:1 錯体(Calc. H: 2.84%, C: 64.39%, N: 23.71%)であるといえる。以上から今回新規錯体 6-ABT-TCNQ の合成を確認した。

この錯体について赤外吸収スペクトル測定を行った。TCNQ の CN 逆対称伸縮振動由来のピークは TCNQ が 0 価から -1 価になると低波数側にシフトすることが知られている。そこで 6-ABT-TCNQ 錯体のピークのシフト量から電荷移動度を見積もると、錯体の電荷移動度は 0.1 未満の中性錯体であることがわかった。

6-ABT-TCNQ 錯体について -180 $^{\circ}\text{C}$  で X 線結晶構造解析を行った結果を図 2 に示す (三斜晶系, 空間群 P1,  $a=7.610(5)\text{\AA}$ ,  $b=7.665(5)\text{\AA}$ ,  $c=7.648(5)\text{\AA}$ ,  $\alpha=109.076(9)^{\circ}$ ,  $\beta=95.697(12)^{\circ}$ ,  $\gamma=95.551(6)^{\circ}$ ,  $V=415.6(5)\text{\AA}^3$ ,  $Z=1$ ,  $R=0.0328$ )。b 軸方向に沿って 6-ABT と TCNQ が交互に積層(交互積層型)した構造をしている。6-ABT の  $\text{NH}_2$  基の N 原子と隣接する 6-ABT のヘテロ環内の N 原子との距離がファンデルワールス半径の和よりも短いことから水素結合していると思われる。6-ABT の S 原子と TCNQ の CN 基の N 原子との距離がファンデルワールス半径の和よりも短くなっており、S-N 間に弱い相互作用があると考えている。6-ABT

面と TCNQ 面はおよそ  $6.6^\circ$  の角度をなしており、それらの近接している原子の平均距離は  $3.29\text{\AA}$  となっている。

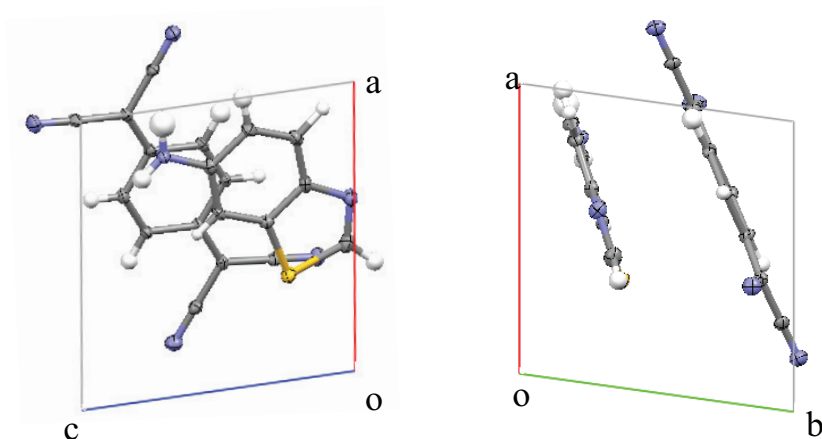


図2 6-ABT-TCNQ の結晶構造

2端子法で6-ABT-TCNQ錯体の電気伝導度測定を行った結果を図3に示す。測定は板状晶の細長いほうの両端に印加電圧5Vをかけて行った。測定の結果、室温での電気伝導度は約  $3 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  でその温度依存性は半導体的挙動を示した。また挿入図のグラフから活性化エネルギーは約  $0.3\text{eV}$  と見積もられた。半導体的である理由としては、6-ABT-TCNQ が中性錯体であった事、および積層構造が交互積層型となっている事が考えられる。

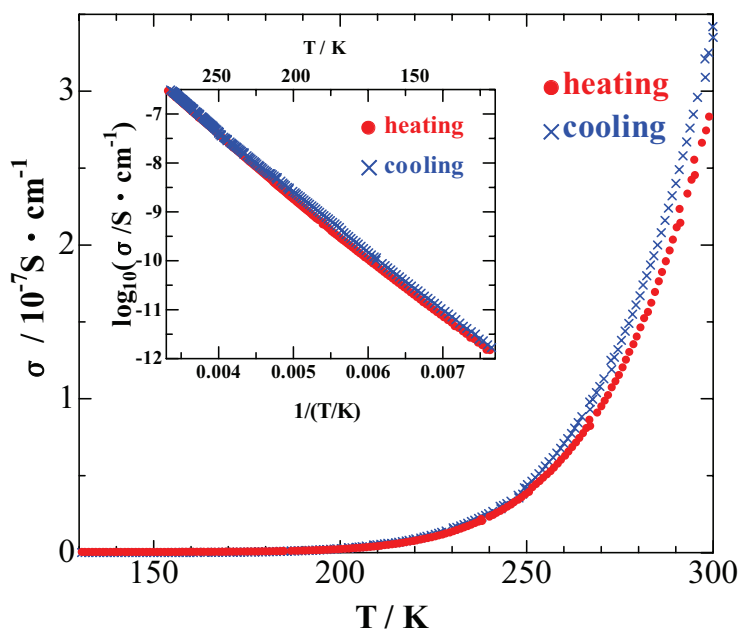


図3 6-ABT-TCNQ の電気伝導度測定