

3C09

塩橋型分子性導体のキャリア発生機構と電子状態解析

(早大高研¹・早大 ASNeW²)

○小林由佳¹・小倉尚²

【緒言】 電子供与性分子と電子受容性分子との間で生じる電荷移動相互作用は、1950年代にマリケンが提唱してから[1]現在に至るまで、分子性導体設計の根幹をなす重要な概念である。ところが、近年我々は、電子供与性分子に酸性または塩基性水素結合官能基を導入し、カウンターイオンとの酸・塩基相互作用によって塩橋型水素結合塩を形成する際に伝導キャリアを生じることを見出した。カウンターイオンに電子受容性はないことから、明らかに電荷移動相互作用には帰属されない機構によって伝導性が発現している新奇な現象である。また、得られた塩橋型分子性導体は高い熱電能などの魅力的な物性を有しており[2]、電荷移動錯体とは異なる独自の固体物性化学の展開が期待される。そのためには、どのような機構でキャリアが発生し伝導に寄与しているのか、結晶構造に基づいた電子状態解析によって明らかにする必要がある。

本講演では、これまで合成に成功している一連の塩橋型分子性導体の中でも、結晶構造が既知となっているテトラシアフルバレン-2-カルボン酸アンモニウム塩 (TTF $\text{COO}^-\text{NH}_4^+$) に着目し、各種分光分析によるキャリア発生機構の解明および得られた塩の周期的 *ab initio* 分子軌道法による電子状態解析について報告する[3]。

【実験】 有機溶媒に溶解した TTF COOH が 28 % NH_3 aq. または NH_3/MeOH 溶液の添加により塩を形成する際に生じる化学種の同定を下記の測定装置を用いて行った。¹H-NMR 測定は Bruker AVANCE system (600 MHz)、ESI-TOF-MS 測定には JEOL JMS-T100CS を用いた。ESR 測定は TTF $\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ の粉末微結晶試料を用いて JEOL JES-PX1060 上にて行った。電子状態解析は Gaussian 03, Rev. D.02 プログラムパッケージを用いて行った。

【結果と考察】 溶媒中の TTF 分子は HBF_4 などの強酸の添加によってラジカル種を生じることがこれまでに報告されている[4]。ここでは、強酸の添加によって TTF 分子中心の $\text{C}=\text{C}$ 結合へプロトンが付加し、それをきっかけとしてプロトン付加体と TTF 分子との間で電子移動反応が進行するためにラジカル種 TTF $^+$ が生成することが示唆されている。これは、本系のキャリア発生機構を考える上で重要な知見を与える。そこでまず、プロトン化および続いて生じる電子移動反応のエネルギーダイアグラムを本系と強酸添加 TTF について開殻系電子状態理論を用いて見積もった(Figure 1)。その結果、いずれの反応も実現可能であること、また両者間にエネルギー的な大差がないことが明らかとなった。しかしながら、本系においては強酸の添加はなく、酸性官能基を有する TTF COOH 自体はラジカル種を生ずることなく絶縁体である。故に、TTF COOH がアンモニアと塩形成する過程がキャリア発生の鍵である。

そこで、 $^1\text{H-NMR}$ および ESI-TOF-MS を用いて塩形成過程において生じる化学種の追跡を行った。 TTF-COOH の CD_3CN 中における $^1\text{H-NMR}$ から、ごく少量のプロトン付加体の存在 (δ 6.93 ppm) が確認されており、自己プロトン化反応が進行していることが分かった。 NH_3 水溶液を段階的に添加し、 pH 7 を超えると塩結晶の析出が始まるが、これをろ過した後のろ液からプロトン付加体に加えて新たな化学種が検出された。これは、高磁場側にケミカルシフト値 (δ 3.49 ppm) を示しており、 sp^3 炭素に付加されたメチンプロトンに帰属される。

Figure 1 に示す電子移動反応によって生じる $\text{TTFH}^+\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ は極めて不安定であり、生成した後即座に反応してより安定なダイマー種 ($\text{TTFHCOO}^-\text{NH}_4^+$)₂ を形成するものと考えられる。そこで、ろ液中に含まれるカルボン酸をジアゾ化試薬によりエステル化した後に ESI-TOF-MS にて分析を行った。その結果、ダイマー種 (TTFHCOOMe)₂ が溶媒分子とともにクラスターの状態で検出された (Figure 2)。

これらは、塩形成時に Figure 1 に示す反応により系内にラジカルが発生する機構を強く支持する実験的証拠である。

上記の機構により生じたラジカル種 $\text{TTF}^+\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ が一部 $\text{TTFCOO}^-\text{NH}_4^+$ 結晶構造に混入した系について、実際の結晶構造に基づいたクラスターモデルを構築し、開殻系理論を用いて電子状態計算を行った。その結果、結晶内に埋め込まれたラジカル奇電子は HOMO にはおらず、より安定化された軌道準位に存在することが分かった (擬似閉殻配置)。この電子配置により、エネルギーレベルの低い位置に LUMO が生じ、これがアクセプター準位を提供するため、 $\text{TTFHCOO}^-\text{NH}_4^+$ 結晶が半導体的な性質を示すことが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811-824.
- [2] 小林由佳, 吉岡菜由, 芝崎聡一郎, 寺崎一郎, 西郷和彦, 橋爪大輔, 2008年 第2回分子科学常務委員会要旨集, 3A06, (福岡)
- [3] Kobayashi, Y.; Yoshioka, M.; Saigo, K.; Hashizume, H.; Ogura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9995-10002.
- [4] Giffard, M.; Alonso, P.; Garin, J.; Gorgues, A.; Nguyen, T. P.; Richomme, P.; Robert, A.; Roncali, J.; Uriel, S. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 298-300.

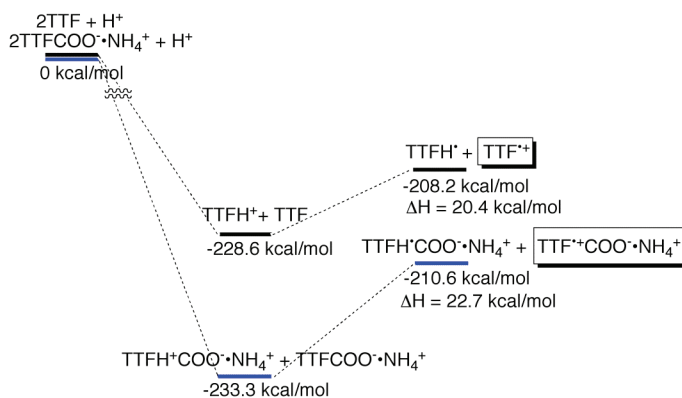


Figure 1. TTF のプロトン化が引き金となるラジカル発生機構のエネルギーダイアグラム (UB3LYP/6-31G*/UMP2/6-31G*)

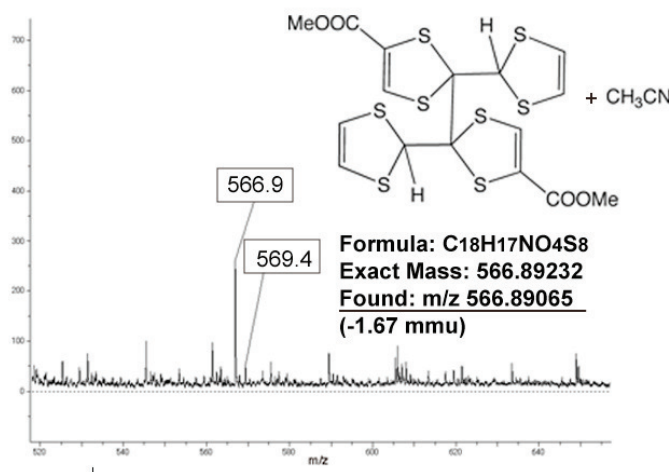


Figure 2. ダイマー化した不安定ラジカル種の ESI-TOF-MS による捕捉