

3P040

ハロゲンフリー溶媒を取り込んだ超分子有機伝導体(DIP)₃(PF₆)_x(solvent)_yの合成と物性

(長岡技科大)○村山 遼式, 今久保 達郎

【序】

超分子有機伝導体(DIPSe)₃(PF₆)_{1.33}(CH₂Cl₂)_{1.2}は、「ヨウ素結合」により構築された特徴的なチャンネル構造がユニークな反応性を発現させる基盤となり、高いリサイクル性を獲得している[1,2]。一方で、構成元素として環境負荷が高いとされるセレン及び塩素を含むことから、実際にリサイクル性を活用して実用化を行うには十分とは言えない。そこで我々は、合成からリサイクルまでの全工程の環境負荷を大幅に低減することを目的として、セレンを全く含まないドナー分子 DIP を用いた研究を進めている。また、結晶作成の際に使用する有機溶媒についても、アルキルアルコール類を用いることによりハロゲンフリー化を推進している。今回の発表では、ハロゲンフリー溶媒を取り込んだ新結晶の合成と構造、電気伝導性、およびリサイクル性について報告する。

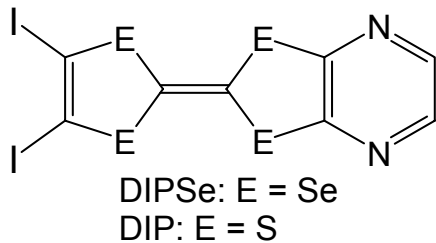


図1. DIPSe および DIP の分子構造

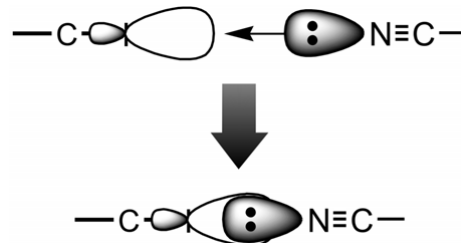


図2. ヨウ素結合の生成機構

【結果と考察】

超分子有機伝導体(DIP)₃(PF₆)_x(solvent)_y [solvent = 1-PrOH, 2-PrOH, 1-BuOH, AcOEt, Acetone]の単結晶は、TBA・PF₆ を支持電解質として、対応する電解溶媒中で定電流電気分解を行うことにより作成した。表1に各結晶の電解条件の一覧を示す。結晶溶媒に EtOH を用いた結晶の構造と物性については昨秋の第 12 回ヨウ素学会において報告しているが[3]、今回我々は、よりアルキル鎖の長いアルコール分子に加え、カルボニル基を含む溶媒分子である酢酸エチルとアセトンについても検討を行い、良質の大型結晶を得ることに成功した。アルキルアルコールやアセトンを用いた場合には、電解電流として 2.0 μA を流すことが可能であるが、酢酸エチルを結晶溶媒として用いたサンプルでは支持電解質の溶解性が下がるため 1.0 μA が電解電流の上限値となっている。また、得られた結晶の外形は、酢酸エチル以外の溶媒を用いた場合には、従来から得られている六角柱状結晶であったが、酢酸エチルを用いて作成した結晶では、六角柱状結晶に加えて六角板

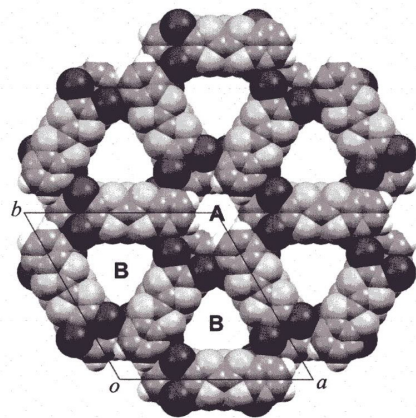


図3. ヨウ素結合によって形成されるチャンネル構造

状結晶も得られた。新たに得られた六角板状結晶は、結晶構造そのものは六角柱状結晶と同じものであるが、結晶成長の方向がドナー分子平面に垂直な伝導カラムの方向ではなく、ドナー分子平面と平行なヨウ素結合で形成される超分子ネットワークの方向と一致している点で非常に興味深い。アセトンを経済溶媒に用いた場合には、電解温度が 45 °C では結晶が析出しなかったため、20 °C で行ったところ結晶を得ることが出来た。今回得られた結晶 **a-e** の室温付近の電気伝導度は約 10^{-1} - $10^2 \Omega\text{cm}$ であり、高い導電性を示した。比抵抗の温度依存性は室温から半導体的であり、活性化エネルギーは約 30-60 meV となっている。X 線構造解析の結果、いずれの結晶もドナー分子間に強力な指向性の強い $I \cdots N$ 型のヨウ素結合が存在し、2種類のチャンネル構造を含む六方晶系の超分子構造を形成していることがわかった(図3)。ドナー:アニオン:結晶溶媒の比率について元素分析(C, H, N)により決定を試みたが、他の構成元素の比率が高いことなどから十分な精度で比率を決定するまでには至らなかったため、他の元素についても分析を準備中である。また、リサイクル性についても検討を行っており、**a-d** の各結晶を含水アセトン中で加熱したところ中性ドナー分子 DIP を容易に回収できることがわかった。

表 1. DIP を用いたカチオンラジカル塩の結晶作成

crystal	solvent	DIP / mg	TBA·PF ₆ / mg	current / μA	time / days	T / °C
a	1-PrOH	11.8	100.7	2.0	5	45
b	2-PrOH	10.5	99.5	2.0	13	45
c	1-BuOH	11.1	63.5	2.0	5	45
d	AcOEt	10.2	57.7	1.0	4	45
e	Acetone	11.1	61.5	2.0	4	20

H-shaped cell (50 ml), Pt electrodes(1.0 mm ϕ)

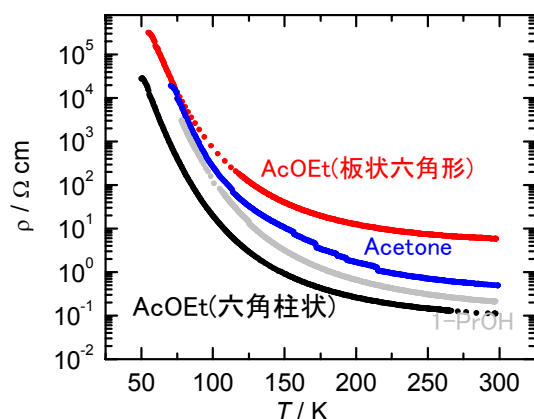


図4. 結晶 **a, d, e** の比抵抗の温度依存性

表2. 結晶 **a-e** の活性化エネルギー E_a

crystal	solvent	E_a / meV
a	1-PrOH	52.0
b	2-PrOH	65.0
c	1-BuOH	58.0
d	AcOEt	30.0 ¹⁾ , 36.0 ²⁾
e	Acetone	48.0

1)六角板状結晶、2)六角柱状結晶

【参考文献】

- [1] T. Imakubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4110-4116.
- [2] 今久保達郎、「リサイクル可能な有機伝導体の開発」(有機エレクトロニクス実現への新展開・有機デバイス開発状況および実用化へ向けた材料開発と作成技術の最新動向、2.1.3 節、pp.172-183)、情報機構、2007.
- [3] 今久保達郎、村山遼式、第12回ヨウ素学会シンポジウム、講演番号 V-1、千葉、2009年10月.