

4C09

ピリジル基を有するTTF誘導体を用いたプロトン性伝導性錯体の結晶構造と物性 (東大物性研) ○李相哲, 高橋一志, 森初果

【序】

有機固体中におけるプロトンの移動は、周囲の電子状態変化とカップルして大きな外場応答を示すことがある。最近報告された有機酸/塩基からなる共結晶では、 π 系の分子軌道の変化を伴うプロトン変位が強誘電性の起源になっている。[1] 分子性導体では π 電子が電気伝導性を担うため、プロトン移動と π 電子系が相関する系を分子設計することで、両者の相関した新たな物性が発現する可能性がある。過去の研究では、プロトン伝導性と電気伝導性の両方を有する物質が報告されている。しかし、プロトン伝導と電気伝導が別々のカラムで起こるため、プロトン移動と電気伝導性に直接的な相関は見られていない。[2]

そこで我々は、電子供与部位とプロトン受容部位の両方からなる分子を用いることで、プロトン移動が電気伝導パスに隣接して起こり、プロトン移動と電気伝導性が相関するような有機伝導体の開発を目指している。本研究では、プロトン受容性をもつピリジル基を置換基として導入したテトラチアフルバレン誘導体 Py-TTF を合成し、プロトン化による電子状態の変化[3]を調べた。また、Py-TTF を用いてプロトン性伝導体の作製を行い、その結晶構造および伝導性を調べたので報告する。

【実験】

ドナー分子 Py-TTF は、トリブチルスズ TTF と 4-ヨードピリジンとの Stille カップリングにより合成した。[4] Py-TTF のプロトン化前後での電子状態を、UV-vis スペクトル、CV 測定、および PM3 法を用いた分子軌道計算により調べた。また、Py-TTF を HBF_4 によってプロトン化することで得た $(\text{PyH}^+\text{-TTF})\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ を原料とし、 F_4TCNQ および $\text{Li}(\text{F}_4\text{TCNQ})$ とアセトニトリル中で反応させることで、電気伝導性を有する F_4TCNQ 錯体が得られた。 F_4TCNQ 錯体の室温結晶構造は、リガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し、Crystal Structure ver.3.8を用いて解析を行い決定した。 F_4TCNQ 錯体の抵抗率の温度依存性はカーボンペーストを電極とした 4 端子法で、160~290 K で測定した。

【結果と考察】

Py-TTF のプロトン化前後での吸収スペクトルによると、プロトン化される前では 428 nm に見られた吸収ピークが、プロトン化により 573 nm に長波長シフトしていた。また、CV 測定により、プロトン化による酸化電位の増加が見られたことから、プロトン化により分子のドナ

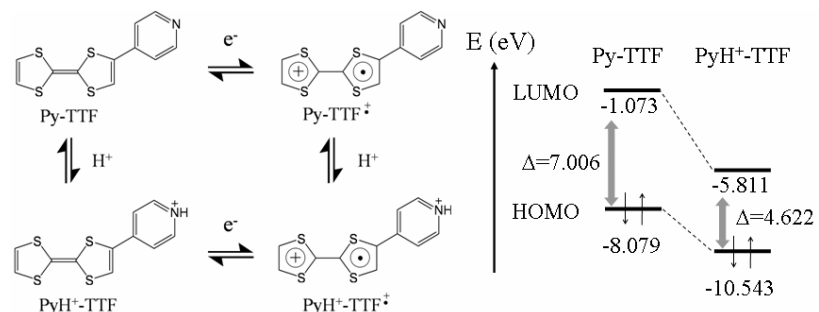


図 1 Py-TTF の電子状態変化

一性が低下することがわかった。分子軌道計算を行ったところ、HOMO の軌道は TTF 上に、LUMO の軌道はピリジル基上にそれぞれあることが分かった。したがって吸収ピークは分子内電荷移動によるものだと考えられる。図 1 は Py-TTF およびプロトン化された Py-TTF の分子軌道のエネルギー準位図である。

プロトン化による HOMO の準位の低下が見られるが、これはプロトン化によるピリジル基の電子求引性の増大を意味していると考えられる。また、プロトン化による LUMO の準位の低下が HOMO の準位の低下よりも大きい場合、プロトン化により HOMO-LUMO 間のエネルギー差が減少している。これは、実験により観測された分子内電荷移動バンドの長波長シフトと矛盾の無い結果である。このように、Py-TTF がプロトンと電子の移動により様々な電子状態をとることが実験と計算により確かめられた。

F₄TCNQ 錯体の構造を図 2 に示す。結晶学的に独立な 2 つのドナー分子(ドナー A,B)および 2 つのアクセプター分子(アクセプター C,D)が存在し、ドナーとアクセプターそれぞれがカラムを形成する分離積層型構造をもつことがわかった。TTF 部分の結合長からドナー A,B それぞれの電荷を見積もったところ、ドナー A,B のおおよその電荷はそれぞれ 0, +1 であった。ドナー A の側にプロトンが存在し、N-H 結合を形成していることから、ドナー A はプロトン化された Py-TTF であると考えられる。また、ドナー B は Py-TTF のカチオンラジカルであると考えられる。ドナー A,B 間の窒素原子間距離が 2.764(6)

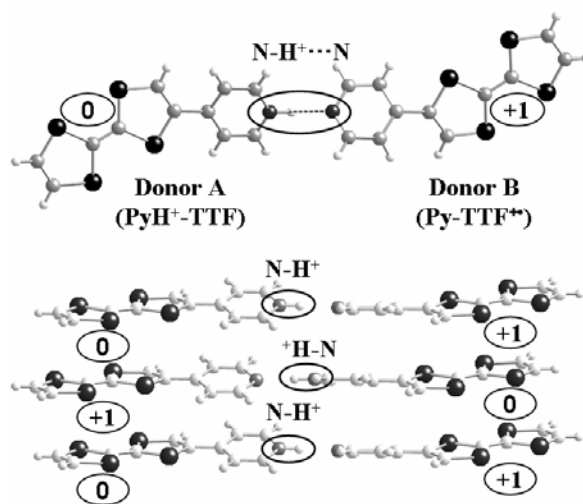


図 2 ドナーの配列と水素結合

Å と短いことから、プロトンは 2 つのピリジル基の間で N-H⁺⋯N 型(TTF-PyH⁺⋯Py-TTF⁺)の水素結合を形成していると考えられる。ドナー A,B は交互に積層しており、プロトン誘起の電荷秩序を形成している。一方アクセプター分子の結合長から、アクセプター C,D はどちらも -1 の電荷を持つことが示唆された。したがって F₄TCNQ 錯体の組成は [(PyH⁺-TTF)(Py-TTF⁺)(F₄TCNQ⁻)₂·CH₃CN] であることがわかった。F₄TCNQ 錯体の室温での電気抵抗率は 4.7×10¹ Ωcm、活性化エネルギーは 0.11 eV で、半導体的な電気伝導性を有していた(図 3)。ドナーとアクセプターの比が 1:1 である F₄TCNQ 錯体では、ドナーからアクセプターへの電荷移動度が 1 になりやすく、10⁴ Ωcm 程度の絶縁体が多い。[5, 6] したがって本実験で得られた F₄TCNQ 錯体においても、アクセプターのカラムが主な電気伝導を担っているとは考えにくい。また、δ-(EDT-TTF-CONMe₂)₂AsF₆ は 0 価と +1 価の電荷をもつドナーが交互に積層することで電荷秩序を形成しているが、その常圧下での抵抗率は我々が作製した F₄TCNQ 錯体の約 7 倍大きい。[7] 以上のことから、ドナー間の水素結合中のプロトンの熱運動による電荷秩序のゆらぎが、F₄TCNQ 錯体のもつ比較的高い伝導性の起源になっている可能性がある。

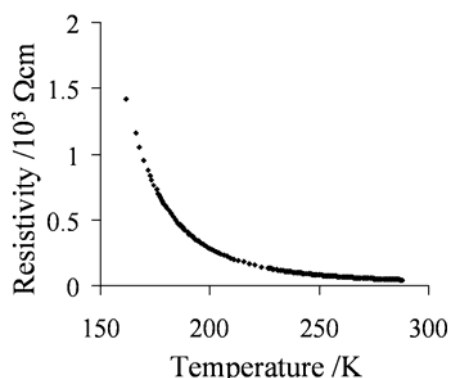


図 3 抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421 (2009). [2] T. Akutagawa *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, **8**, 4402 (2002).
 [3] Q.-Y. Zhu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **46**, 10065 (2007). [4] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860 (2006).
 [5] T. Hasegawa *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1801 (1997). [6] Y. Ji-min, *Solid. State. Commun.*, **84**, 895 (1992).
 [7] K. Heuze *et al.*, *Adv. Mater.*, **15**, 1251 (2003).