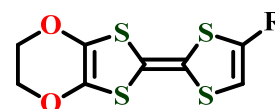


EDO-TTF、およびその一置換体を用いた $C(CN)_3$ 塩の構造と物性(京大低物セ¹、分子研²、豊田理研³)石川 学¹、中野 義明¹、賣市 幹大²、薬師 久彌²、矢持 秀起¹Structural and Physical Properties of the $C(CN)_3$ salt of EDO-TTF, and its mono-substituted derivatives(¹LTM Center, Kyoto Univ., ²IMS, ³Toyota Phys. And Chem. Res. Inst.)Manabu Ishikawa¹, Yoshiaki Nakano¹, Mikio Uruichi², Kyuya Yakushi³, Hideki Yamochi¹

【序】

固体中における分子間相互作用や分子配列構造の制御は、機能性有機導電体の開発において非常に重要なテーマである。本研究では、陰イオンの形状、サイズに応じて積層構造を大きく変化させる EDO-TTF 骨格に着目し、比較的小さな置換基を1つ導入した誘導体の結晶構造を調べることで置換基効果による構造制御の可能性を検討している。今回、配位能を持つ3回対称性の陰イオン $C(CN)_3$ との錯体(表1)を作製し、各結晶における分子配列の比較を行った。その結果、置換基効果を利用した分子配列制御についての新たな知見が得られたので報告する。



EDO-TTF: R = H
 MeEDO-TTF: R = CH₃
 CLEDO-TTF: R = Cl

表1: EDO-TTF およびその誘導体の $C(CN)_3$ 塩の構造[1]と物性

	組成式	結晶学的に独立な分子数(D:A)	ドナー配列(積層様式 ^{*1})	室温比抵抗 (Ωcm) ^{*2}	E_a ^{*2} (meV)
1	(EDO-TTF) ₆ K[C(CN) ₃] ₃	6:1:3 (D:K:A)	κ (HH ダイマー×2, HT ダイマー×1)	6.5×10^1	~ 96
2	(MeEDO-TTF) ₂ C(CN) ₃	1:1/2	κ (HT ダイマー)	1.4×10^0	41 - 71
3a	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	3:1	α'' (HH カラム)	7.5×10^2 ^{*3}	~ 215 ^{*3}
3b	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	3:1/2×2	α'' (HH カラム)		
3c	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	1:1/3	α'' (HH カラム)	1.8×10^{-2}	< 10

*1 Head-to-Head: HH、Head-to-Tail: HT *2 E_a : 活性化エネルギー *3: 双晶の測定結果

【結果と考察】

新規化合物である EDO-TTF の $C(CN)_3$ 錯体(1)は、X線構造解析の結果 κ -(EDO-TTF)₆K[C(CN)₃]₃ と推定された(図1(a))。空間群は $P2_1/n$ で、典型的な κ 型配列とは異なり6つの独立分子による2つのHH型ダイマーと1つのHT型ダイマーの混在により、分極したドナー層が形成されていた。 $C(CN)_3$ はシングルシート構造 ($x=0$) と、電解質の陽イオンであった K イオンを含むダブルシート構造 ($x=1/2$) を形成しており、6つ独立ドナーのうち4分子では2つのビニル水素が共に $C(CN)_3$ との短距離接触を持つが、その他の2分子ではドナー間の近接によりこの接触は見られなかった。

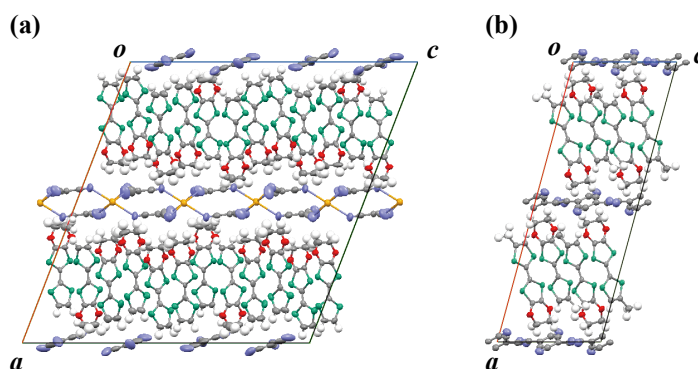


図1 化合物1(a)および2(b)の結晶構造。

次に、同じく新規化合物である MeEDO-TTF の $C(CN)_3$ 錯体(2)は、X線構造解析から κ -(MeEDO-TTF)₂C(CN)₃ と推定された(図1(b))。空間群は $C2/c$ で、MeEDO-TTF では初めて

次に、同じく新規化合物である MeEDO-TTF の $C(CN)_3$ 錯体(2)は、X線構造解析から κ -(MeEDO-TTF)₂C(CN)₃ と推定された(図1(b))。空間群は $C2/c$ で、MeEDO-TTF では初めて

得られた κ 型錯体であった。ドナーは 1 分子が独立であり、これによる HT 型のダイマー内でメチル基の配向はオーダーしていた。一方 $\text{C}(\text{CN})_3$ にはディスオーダーが見られ、ねじれた 1 次元鎖の 2 つの配向が、ビニル水素およびメチル水素と同時に接触を持つ N 原子の位置を共有して重なった構造として解析した (図 2)。

また、昨年度に報告した CLEDO-TTF 錯体 α'' - $(\text{CLEDO-TTF})_3\text{C}(\text{CN})_3$ [2] について、約 4 桁高抵抗な試料 (室温比抵抗 $7.5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギー $\sim 215 \text{ meV}$) を新たに見出した。この試料について X 線回折実験を行った所、この試料は双晶であったため反射点を 2 つのグループに分離し、それぞれ構造解析を行った (表 1 中の試料 **3a** および **3b**)。これらの空間群は共に $P2_1/c$ で、 α'' 型のドナー配列は以前報告した低抵抗試料 **3c** (図 3) と共通していたが、格子体積はそれぞれドナー積層方向に 3 倍の大きさで、結晶学的に独立なドナーは 3 分子であった。ここで、双晶に含まれる 2 つの結晶では陰イオン部位の電子ピーク配列が異っており、**3a** では陰イオンが完全にオーダーした構造、**3b** では 2 つの最密充填配列がディスオーダーした構造が見出された (図 4)。注目すべきことに、図 4(b) は図 2 の陰イオン鎖のねじれが解消した構造に酷似しており、その共通点からビニル水素と $\text{C}(\text{CN})_3$ の相互作用は構造の安定化に寄与する程度の強さを持ち、陰イオンの対称性は配向の自由度に関連することが示唆された。また、図 3(b) の様に、CLEDO-TTF が分子長軸方向で向かいあって近接した独特の部分配列は、HH 型のドナーカラム構造を持つその他の部分酸化結晶や、1:1 塩である $(\text{CLEDO-TTF})\text{PF}_6$ [3] においても共通して見られている。この様な配列が見られたのは、CLEDO-TTF が分子平面の末端に大きな切り欠けを持つという形状的特性を持つためだと考えられる。さらに今回の $\text{C}(\text{CN})_3$ 錯体以外の結晶構造を含めたより広範囲なドナー配列の比較の結果、CLEDO-TTF はその他 2 つのドナーとは異なり分子長軸の揃った HH 型カラム構造を形成する特徴を持つことが明らかとなった。従って、TTF 骨格に Cl 原子を 1 つ導入することは、結晶中での分子配列制御に有効な手段の 1 つであると言える。

【参考文献】

- [1] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2509 (1998)
 [2] 石川 学 ら、第 5 回分子科学討論会 2011 札幌、2C11
 [3] M. Ishikawa *et al.*, *Phys. Status Solidi C*, **9**(5), 1143–1145 (2012)

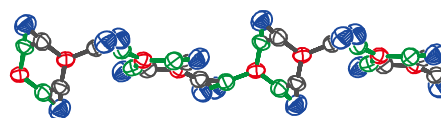


図 2 化合物 **2** 中の陰イオン配列。 $\text{C}(\text{CN})_3$ の異なる配向のシアノ C 原子を黒と緑で色分けし、中央 C 原子は共に赤で示した。

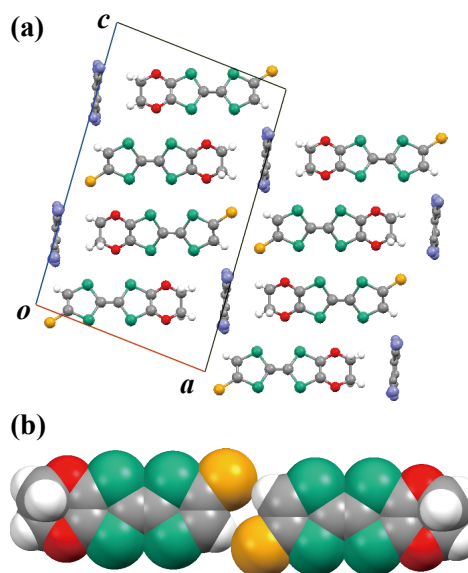


図 3 化合物 **3c** の結晶構造の *b* 軸投影図 (a)。化合物 **3c** 中で見られるドナー分子が長軸方向 (*a* 軸方向) で互いに裏表の配向で近接した部分構造の space-filling 図 (b)。

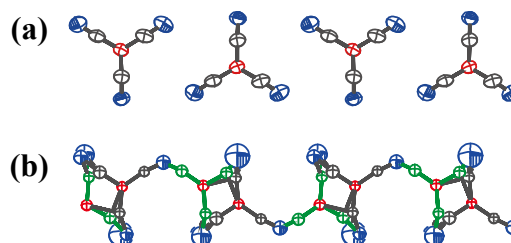


図 4 $(\text{CLEDO-TTF})_3\text{C}(\text{CN})_3$ の高抵抗試料中の陰イオン配列。**3a** 中 (a) および **3b** 中 (b)。 $\text{C}(\text{CN})_3$ の中央 C 原子は赤で、(b) の異なる配向のシアノ C 原子はそれぞれ黒と緑で示した。