

3P-041

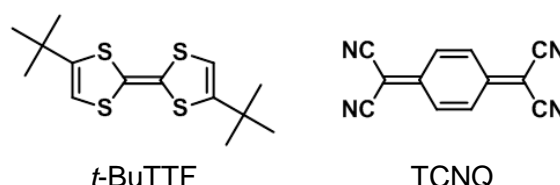
## TTF 誘導体を用いた有機電荷移動錯体の構造と物性

(東工大院理工) 東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

### Synthesis, Structures and Conducting Properties of a Novel Organic CT Complex with Tetragonal Crystal Symmetry

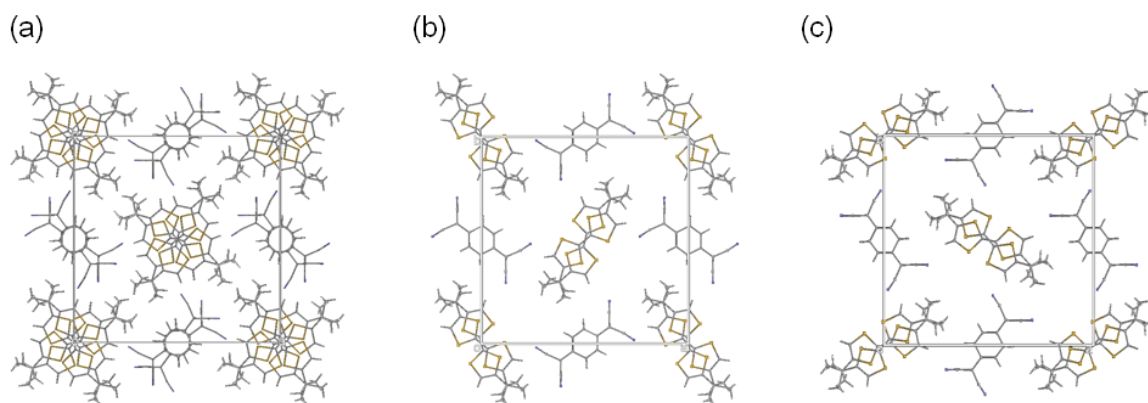
(Tokyo Institute of Technology) Toshiki Higashino, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori

**【序】** 当研究室では TTF 誘導体に嵩高い *t*-ブチル基を導入することにより, 有機デバイスにおいて長期安定性の向上や駆動電圧の低減への一助となることを報告してきた[1]. このような置換基効果は TTF 骨格を有する分子で顕著に発現するため, その最小単位である無置換 TTF に *t*-ブチル基を導入した誘導体(*t*-BuTTF)を合成し, その基礎物性や半導体特性を検討してきた. その中で, *t*-BuTTF と TCNQ との電荷移動錯体(*t*-BuTTF)(TCNQ)を作成し, その構造と物性について検討したところ, 高い一次元性と興味深い結晶構造が得られたので報告する.



**【実験】** 有機電荷移動錯体(*t*-BuTTF)(TCNQ)は *t*-BuTTF と TCNQ の各アセトニトリル溶液を混合し, 一週間静置し徐々に溶媒を揮発させることで作成した. 得られた結晶について X 線結晶構造解析, 電気伝導度測定, IR スペクトル測定を行った. また, 解析した結晶構造を用いて拡張ヒュッケル法に基づくトランスファー積分計算も行った[2].

**【結果と考察】** 黒色針状結晶(*t*-BuTTF)(TCNQ)は正方晶系(空間群  $P4_2/mbc$ )に属し, 結晶学的データは  $a = 19.7657(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.8345(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2670.1(2) \text{ \AA}^3$  である. *t*-BuTTF, TCNQ とともに 0.5 分子が結晶学的に独立で, 単位格子中に各々が 4 分子内在している. 結晶は 1:1 塩であり分離積層型のカラムを形成している. 両分子とも鏡映面に位置しており, *t*-BuTTF カラムの中心に  $4_2$ らせん軸, TCNQ カラムの中心に 2 回回転軸がそれぞれ存在している. 正方晶系に属する TTF 誘導体の電荷移動錯体はハライド塩での報告があるが[3], これらの錯体では 4 回らせん軸は TTF 分子ではなくハロゲンイオン上に位置しており, 今回作成した(*t*-BuTTF)(TCNQ)の対称性とは異なる.

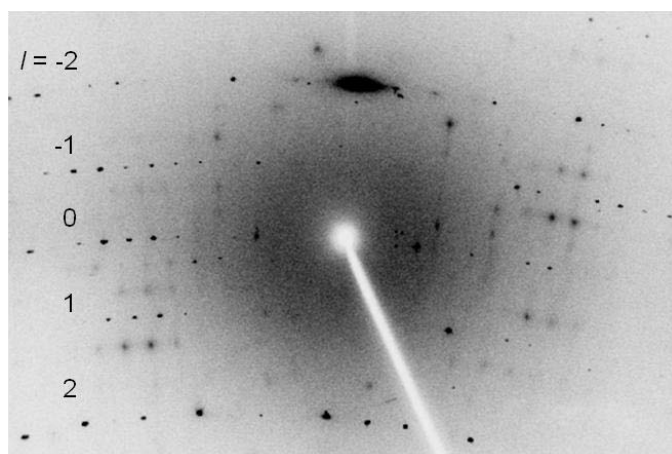


**Figure 1.** Crystal structure of (*t*-BuTTF)(TCNQ). (a) Projection along the *c* axis, and the molecules at (b)  $z = 0$ , and (c)  $z = 1/2$ .

*t*-BuTTF は占有率 69%(majority molecule: M1)と 31%(minority molecule: M2)の 2 つの位置にディスオーダーしており, *t*-ブチル基の位置は同一箇所に固定されたままで, TTF 骨格が表(M1)と裏(M2)の関係にある.  $4_2$ らせん軸により M1 と M2 にそれぞれ直交した分子 M1' と M2' が  $z = 1/2$  位置に派生し, その面間距離は  $c/2 = 3.417 \text{ \AA}$  となっている. M1'(M2')の 4 つの硫黄原子は M1(M2)の硫黄原子の直上に位置するため, M1-M1'(M2-M2')は“eclipsed”の関係にある一方で, M1-M2'(M1'-M2)は“staggered”の関係にある. 分子軌道計算に基づき, eclipsed 配列は大きなトランスファー積分を示す一方で(M1-M1': 323 meV, M2-M2': 315 meV), staggered 配列は比較的小さい値となった(M1-M2': 103 meV, M1'-M2: 96 meV). TCNQ は僅かに回転しつつも均一にスタックしており, トランスファー積分は単一の値を示した(121 meV). 各カラム間においては有意なトランスファー積分が存在しないため, 高い次元性の電子構造が示唆される. この構造は *t*-ブチル基の立体効果に起因しており, カラム間方向のネットワークは正方晶対称性によって完全に等方的となっている.

(*t*-BuTTF)(TCNQ)の IR スペクトル測定の結果, TCNQ の CN 伸縮振動による吸収ピークが  $2189 \text{ cm}^{-1}$  に観測され電荷移動量は 0.86 と見積もられた[4]. これは(TTF)(TCNQ)の電荷移動量(0.59)より高く, *t*-ブチル基の電子供与性が反映されている. また, 4 端子法により電気伝導度を測定した結果, 室温での伝導度は  $7 \text{ S/cm}$  であり, 温度の降下に伴い半導体的挙動を示し, その活性化エネルギーは  $0.1 \text{ eV}$  であった.

X 線振動写真より  $(1/3)c^*$ 位置にブロードな衛星反射が確認され(Figure 2), この 3 倍周期性は 2:1 のディスオーダーと一致している. したがって, *t*-BuTTF カラム内のスタックは -M1-M1'-M2-M1'-M1-M2'- のような分子配列で構成されていると推察される. このとき, 無印分子と符号分子は交互に現れ M1 と M2 は 2:1 の存在比となるため, eclipsed 配列(M1-M1' と M2-M2') は 2 回現れるのに対し, staggered 配列(M1-M2' と M1'-M2)は 4 回現れる. この 6 倍周期によりディスオーダーはなく, より低い対称性を適用しても結晶構造は解析できなかったため, 隣接カラム間において M2 位置のオーダーが存在しないことが示唆される. また, IR スペクトル測定から見積もった電荷移動量を  $2/3$  と近似すると(*t*-BuTTF<sup>2/3+</sup>)(TCNQ<sup>2/3-</sup>), M1<sup>+</sup>-M1<sup>+</sup>-M2<sup>0</sup> などのような電荷秩序が推測されるが, 電荷不均一状態を示す結合距離の明瞭な差異は観測されなかった.



**Figure 2.** X-ray photograph of (*t*-BuTTF)(TCNQ) approximately along the  $c^*$ -axis at 273 K.

#### 【参考文献】

- [1] a) M. Kanno, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6548. b) J. Nagakubo, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14370.  
 [2] T. Mori, *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, *57*, 627.  
 [3] a) B. A. Scott, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6631. b) M. Fourmigué, *et al.*, *Dalton Trans.* **2008**, 4652.  
 [4] J. S. Chappell, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442.