

1P049

電荷移動錯体単結晶の新規作製法創出～光照射による結晶成長～

(熊大院自然*, 東北大多元研**, 北大院理***) ○西美樹*, 古賀翔子*, 藤嶋美加*, 松田真生*, 星野哲久**, 芥川智行**, 長谷川裕之***

Development of a novel single crystal preparation method for molecular conductors: Crystal growth by photoirradiation

(Kumamoto Univ.*, Tohoku Univ.**, Hokkaido Univ.***)

○Miki Nishi*, Shoko Koga*, Mika Fujishima*, Masaki Matsuda*, Norihisa Hoshino**, Tomoyuki Akutagawa**, Hiroyuki Hasegawa***

【緒言】 従来、電荷移動錯体結晶は混合法や電気分解法によって作製されてきた。混合法ではドナー分子の HOMO の電子がアクセプター分子の LUMO へ移動し、電気分解法ではドナー分子の HOMO を電氣的に引き抜く（またはアクセプター分子の LUMO へ電子を注入する）ことで部分的に満たされたバンドが形成されると導電性電荷移動錯体となる。混合法と同様な電子移動は有機薄膜太陽電池においても重要な役割を担う。ドナー分子が光を吸収して生じた励起子において、電子がアクセプター分子の LUMO へ移動することで電荷分離し、生じたホールと電子が外部回路へ流れ出ることによって光電変換現象が観測される。このとき、ドナーとアクセプターの界面における電荷分離状態では、ドナー分子は 1 電子酸化された、アクセプター分子は 1 電子還元されたラジカル状態になっている。このラジカル状態は上述の電荷移動錯体単結晶が生成する過程において形成されるものと変わらない。

本研究では、光照射下における分子間電子移動によって生成されるラジカルに注目し、電荷移動錯体の新しい結晶作製法の開発を試みた。利用する分子としては、構造が類似し、ともに赤色領域に強い HOMO-LUMO 遷移をもつフタロシアニン (Pc) とテトラベンゾポルフィリン (tbp) に着目した。どちらも大きな π 共役系をもつ環状配位子で、構造の違いは 4 つのピロール環を結ぶメソ位が N のものが Pc、CH のものが tbp である。HOMO, LUMO のエネルギー準位は tbp の方が Pc に比べて高いため、光照射下で tbp がドナー分子、Pc がアクセプター分子として振る舞うことが期待できる。その結果、系内には光照射により 1 電子酸化された状態の tbp が存在し、これが中性分子と適切に組み合わせられれば、電気分解法で作製されている導電性電荷移動錯体と同じものが得られると考

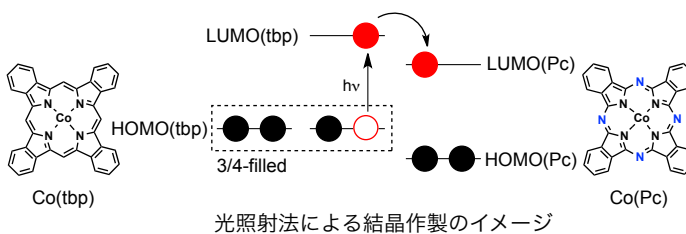
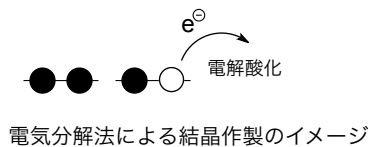


図 1 電解法（上）と光照射法による電荷移動錯体結晶作製法（下）のイメージ。本研究で用いた tbp と Pc の分子構造も示す。

えた。図 1 には Pc と tbp の分子構造とともに、本研究で行なう新規結晶作製法のイメージを示した。

【実験】 TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂] と TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂] (TPP = tetraphenylphosphonium) の 2 種類のアセトニトリル飽和溶液 (1 : 1) を試験管に入れ、自作の光結晶成長セルにおいて蛍光灯等の外部の光や振動を与えない状態で、赤色 LED ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) を当てて結晶作製を行った。約 2 カ月後、光照射チューブの先端から黒色針状結晶を得た。比較のために、同条件で光照射を行わず放置した試料も用意した。

【結果と考察】 図 2 は光照射を行なったセルで得られた黒色針状結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を示している。光照射を行なわなかったセルにおいては、光照射チューブの先端部には何も固体が析出しなかったことから、今回得られた結晶の形成には光照射が必要であることが明らかである。得られた結晶の空間群は $P4_2/n$ で、 c 軸に沿った 1-D regular stack 構造を形成している。この構造は電気分解で得られる 3/4-filled の HOMO バンドを持つ TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ および TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ と同形である。上述の通り、tbp が酸化された TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ が得られたと予想できるが、Pc と tbp の構造の類似性のため、これらを区別することは難しい。これまでの報告により、メソ位が関与する結合長と結合角 (図 2 に示した a, b と α)、および、軸配位子であるシアノ基の結合角 (図 2 に示した β) について、TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ に有意な差が認められている [1]。そこで、今回得られた試料の結合長、結合角を詳細に検証したところ、Pc ではなく tbp を構成成分とする導電体に非常に近い値を示していた。また、拡張ヒュッケル法を用いて算出した HOMO の重なり積分は 7.5×10^{-3} であり、これは電気分解法で作製された TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と完全に一致している (TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ は 8.5×10^{-3})。以上の結果は、我々が tbp を構成成分とする電荷移動錯体 TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ の単結晶を、光照射下電子移動を利用して作製することに成功したことを強く示している。

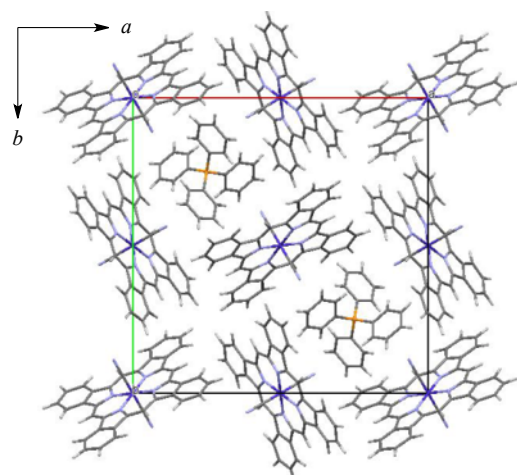


図 2 本研究で得られた試料の結晶構造.

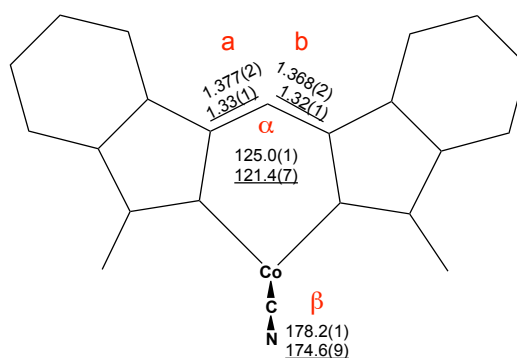


図 3 TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ で有意な差が認められる結合長と結合角 [1]. Pc の値には下線を付した。

2成分を混合するだけでは生じない電荷移動錯体単結晶を、光照射によって作製した本結果は、まったく新たな電荷移動錯体作製法を提案するものであり、従来の混合法や電気分解法では得られない新規物質の開発に繋がる可能性を期待させる。

[1] M. Matsuda, H. Ohishi, M. Tofuku, N. Muramoto, and J. Yamaura, *Chem. Lett.*, 2011, 40, 1257.