

4C09

対イオンのサイズ変化による TCNQ 塩の電子構造制御の試み

(北大院・総化¹、北大院・理²、JST-CREST³)

窪田 啓之^{1,3}、高橋 幸裕^{2,3}、長谷川 裕之^{2,3}、原田 潤²、稲辺 保^{2,3}

Trial of controlling electronic structure of TCNQ salts

with using different size of counter cations

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ¹., Facul. of Sci., Hokkaido Univ².,
JST-CREST, Japan³)

○Hiroyuki Kubota^{1,3}, Yukihiro Takahashi^{2,3}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada²,
Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

有機電子材料の研究・開発が盛んに行われるにつれ、導電性有機結晶を設計するためには同種分子による - 相互作用によるネットワークの形成、および構成分子が部分電荷状態となることが必要であることが知られるようになった。この要件を満たすものとして、自己集的に - ネットワークを形成するアニオンラジカル塩やカチオンラジカル塩が挙げられる。これらの塩におけるラジカル成分の電荷状態および集合形態には、ラジカル成分の対となるイオン種のサイズが大きく影響すると考えられる。この影響を系統的に調べるには、対イオンのサイズを系統的に変化させて得られる塩の構造・物性を調べることが有効である。そのような調査が可能なイオン種として、本研究では図 1 左に示すようなジカチオンをターゲットとし、-アニオンラジカル成分として、ジカチオン中の 2 つの正電荷間のアルキル鎖数 n を変えることで、系統的にイオンサイズを変化させた一連のアニオンラジカル塩を作製した。



図 1 ジカチオン、TCNQ の構造式

【実験】

ジカチオン成分は、すべて $1, n$ -ジヨードアルカンとピリジンとを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩と TCNQ を熱アセトニトリル中で混合、徐冷し、ジカチオン TCNQ 塩を得た。この方法により、 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ のときに単結晶が得られた。これらの単結晶について X 線構造解析および伝導度測定、磁化率の測定を行った。

【結果・考察】

$n = 3$ のときには二つの多形が得られ、 $n = 6$ のときには組成比が異なる 2 種類の塩が得られたため、上記 6 つの n の値で計 8 種類の塩が得られた。このうち $n = 3$ の一方の多形(本研究では α -form と表記)と $n = 4$ の塩については過去に報告がある。これらの塩の組成比はいずれも 1 : 3 または 1 : 4 である。1 : 3 の塩は $n = 2$ のときと $n = 6$ のときに得られ、1 : 4 の塩は $n = 1, 3, 4, 5, 6$ で得られた。 $n = 3, 4, 5, 6$ における組成比 1 : 4 の 5 種類の塩につ

いて結晶構造を比較すると、 n の値ごとにジカチオンのサイズがかなり変化していると考えられるが、実際の TCNQ カラムの構造は互いによく似ていた。そこで、有効ジカチオン長(TCNQ カラムのスタック方向に沿った、隣接するジカチオンの中心間距離)という概念で構造をまとめると、有効ジカチオン長は n の値とは相関をもたず、13.2~15.4Å という狭い範囲の値におさまっていることがわかった(図 2)。

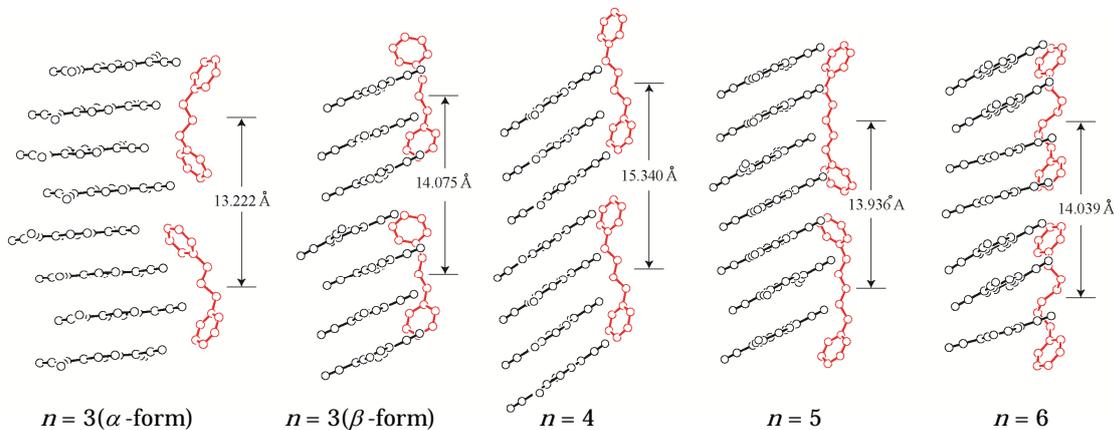


図 2 $n = 3, 4, 5, 6$ における組成比 1 : 4 の塩の構造と有効ジカチオン長

$n = 2$ の結晶において組成比が 1 : 3 となるのは、組成比 1 : 4 の塩を形成するための有効ジカチオン長が上記の範囲に満たないためと考えられる。この結晶中では分離積層構造がかなり崩れている(図 3)が、これは TCNQ と比較した際のジカチオンの相対的なサイズが小さくなったことにより、三量化した TCNQ の配置が優先された結果と考えられる。

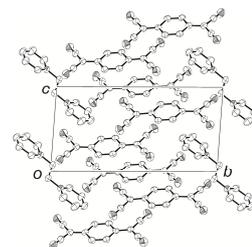


図 3 $n = 2$ における TCNQ 塩の結晶構造

これに対し、 $n = 1$ の塩ではジカチオンのサイズがさらに小さいにもかかわらず組成比 1 : 4 の塩が形成され、TCNQ も明確な一次元カラムとなっている。これは、ジカチオン分子の間に溶媒のアセトニトリルが入ることにより短いジカチオン長を補うためである。

また、電気伝導挙動はこれらすべての塩について熱活性型(室温比抵抗は数十~数千 cm)であったが、この中で $n = 1$ の塩が最も高い伝導性を示した。これは、他の塩ではいずれも TCNQ カラムが多量体化を起こしているのに対し、 $n = 1$ の場

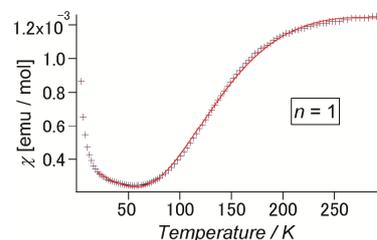
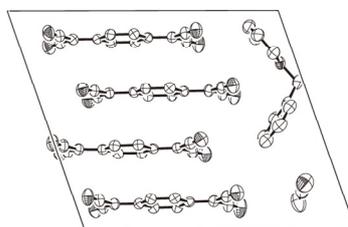


図 4 $n = 1$ における TCNQ 塩の結晶構造(左)と磁化率の挙動(右)

合には他に比べて明確な多量体化を示さないためであると考えられる。ただし、磁化率の挙動は Singlet-Triplet のモデルで再現されたことから、スピンとしてはダイマーを形成しており、そのことが金属的ではなく熱活性型の伝導挙動となる原因であると考えられる。