3P064

互変異性成分を含む TCNQ アニオンラジカル結晶の作製

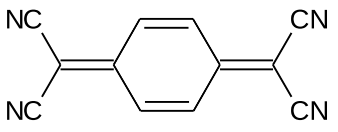
（北大院・総化[1]，北大院・理[2]，JST-CREST[3]）
○松野 更紗[1]，長谷川 裕之[2,3]，高橋 幸裕[1,2]，原田 潤[1,2]，稲辺 保[1,2,3]

Design of conductive crystals of TCNQ anion radicals and tautomeric molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University[1], Faculty of Science, Hokkaido University[2], JST-CREST[3])
○Sarasa Matsuno[1], Hiroyuki Hasegawa[2,3], Yukihiro Takahashi[1,2], Jun Harada[1,2], Tamotsu Inabe[1,2,3]

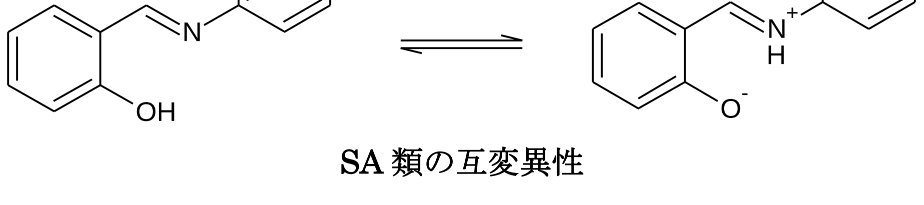
序論

テトラシアノキノジメタン（TCNQ）は電子を受容するアクセプタ性を持つ分子である. TCNQ はドナー分子との電荷移動錯体結晶，あるいは有機閉殻カチオンとのイオン性結晶を形成し，その結晶構造は交互積層構造，または分離積層構造をとる．TCNQ アニオンラジカルと有機閉殻カチオンとのイオン性結晶は通常，分離積層構造をとり，導電性を示すものが多い．また，その導電性はカチオン分子の電子状態や極性によって変化することが知られている.



TCNQ

互変異性平衡とはアセトンのケトーエノール互変異性のようにプロトン移動を伴う平衡のことであり，分子の電子状態や極性が変化する．サリチリデンアニリン（SA）類は分子内水素結合を持つ化合物で，互変異性平衡を示す物質の一つである．SA 類は温度変化によって分子内プロトン移動が起こり，分子の電子状態や極性が変化することが知られている.

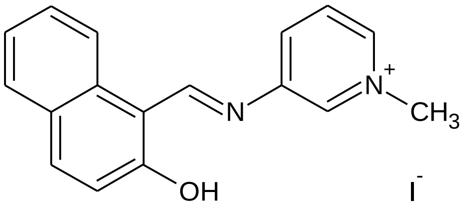


SA 類の互変異性

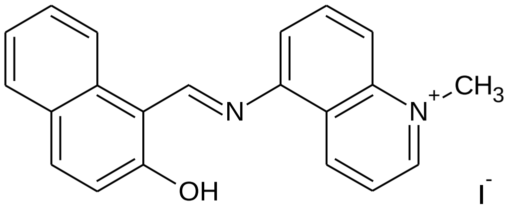
TCNQ 塩はカチオンの電子状態や極性によって導電性が変化するので，SA 部位を持つカチオンと TCNQ からなる結晶は，カチオンの互変異性によって導電性が変化することが期待される．そこで本研究では互変異性を示す SA 部位を持つカチオンを合成し，TCNQ との結晶の作製を試みた.

結果と考察

SA-TCNQ 塩の結晶作製のために，$SA1^+I^-$，$SA2^+I^-$のような SA 部位を持つ有機カチオンのヨウ化物塩を合成した．SA カチオンのヨウ化物塩と TCNQ のアセトニトリル溶液を室温で放置したところ，黒い生成物が得られた．この SA カチオンのヨウ化物塩と TCNQ の反応では，ヨウ化物イオンが TCNQ を還元することで TCNQ アニオンラジカルが発生し，中性の TCNQ とともに SA カチオンと塩を形成したと考えられる．



$SA1^+I^-$



$SA2^+I^-$

得られた生成物について IR スペクトル測定を行ったところ，電子遷移に由来する広幅な吸収帯が見られた（図 1）．また，生成物内の TCNQ の CN 伸縮と考えられるピークは 0 価の TCNQ の CN 伸縮より低波数側へシフトしていた．これらのことから生成物の結晶中で TCNQ は部分還元状態であることが考えられる．

次に生成物の溶液の電子吸収スペクトルを測定したところ，生成物は SA^+, $TCNQ^0$, $TCNQ^{-1}$ から構成されているとわかった．またスペクトルの強度比から SA カチオンと TCNQ は 1：2 または 2：3 の割合で含まれていると判断できた．

以上の結果より，生成物は部分還元状態の TCNQ を含む$(SA)_x$TCNQ（$0<x<1$)であると判断でき，導電性を示すことが予想された．そこで，生成物のペレットを用いてで電気伝導度測定を行ったところ，室温で低い抵抗率（20~140 Ω cm）を持ち，半導体的挙動を示すことがわかった（図 2）．

合成した$(SA)_x$TCNQ はいずれも粉末として得られており，その結晶構造はわかっていない．現在は$(SA)_x$TCNQ の単結晶作製を試みている．

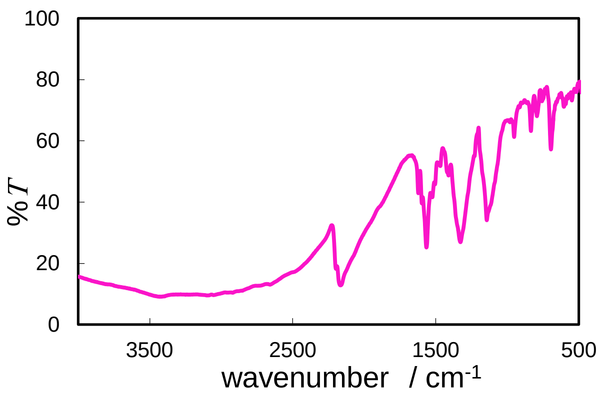


図 1　$SA2^+I^-$と TCNQ の反応生成物の IR スペクトル

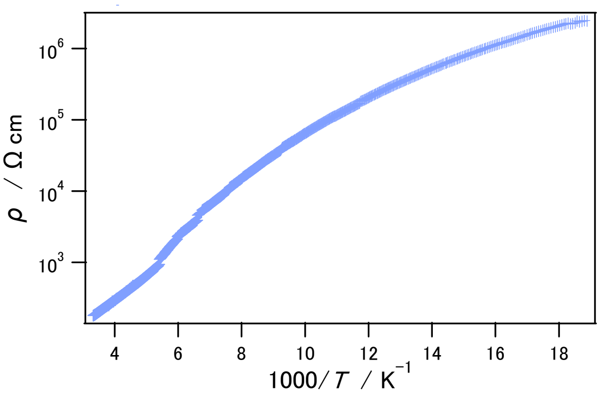


図 2　$SA2^+I^-$と TCNQ の反応生成物の抵抗率