

1P042

フェナジンをを用いた電荷移動錯体の合成と構造

(和歌山大院・システム工¹、和歌山大・システム工²) ○酒井 賢作¹、山門 英雄²

Synthesis and structures of charge-transfer complexes of Phenazine

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹, Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.²) ○Kensaku Sakai¹, Hideo Yamakado²

[序]

電子供与体にフェナジン(図1参照)、電子受容体に TCNQ (7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)の水素の一つがフッ素に置換された FTCNQ (2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)の2成分から新規の電荷移動錯体を作成した。フェナジン-TCNQ 錯体は1971年に報告されている既知錯体[1][2]であり、今回作成した錯体はTCNQ 錯体と似た構造をしていた。これらの二つの錯体を比較し、物性の検討を行った。また現在、フェナジン、TCNQ、FTCNQの3成分からなる錯体の作成を試みている。

[結果と考察]

FTCNQ 錯体をアセトニトリル溶媒で濃縮法により作成した。得られたサンプルで-180 °CのX線結晶構造解析を行った。図2にFTCNQ 錯体の結晶構造を示す。FTCNQ 錯体はフェナジンと FTCNQ が交互に積み重なった交互積層型構造であった。アクセプター分子の向きにディスオーダーが確認でき、2種類の位置(黒丸と白丸の位置)のうちどちらかにフッ素原子か水素原子があり、それぞれの存在確率は50%である。

また得られたサンプルの電気伝導度を測定した。FTCNQ 錯体は大気中(299.5 K)では $1.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、TCNQ 錯体は大気中(296.7 K)では $1.7 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。両錯体は交互積層型構造であり、ドナー分子とアクセプター分子の重心間距離はほぼ等しい。また晶系、空間群も同じである。室温時の伝導度がTCNQ 錯体と比べるとFTCNQ 錯体の方が 10^3 倍上昇した結果を得られた。

そこで、フェナジン、TCNQ、FTCNQの3成分からなる錯体(以下混晶)の作成を試みた。アクセプター分子の比率によって伝導度をコントロールすることが狙いである。過去に例えば、4,5-ethylenedioxytetrathiafulvalene (EDO-TTF)と4,5-ethylenedioxy-4'-methyltetrathiafulvalene (MeEDO-TTF)の組成比を変えることで混晶の $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ の電気的特性を制御している報告がある[3]。混晶の作成は3成分をアセトニトリルに溶かし、混ぜ合わせ約-18 °Cでの冷却法により作成した。3成分のモル比率をフェナジン:TCNQ:FTCNQ = 2:1:1で調製し作成した。得られた混晶をKBr錠剤法でIRスペクトルを測定した(図3参照)。混晶はFTCNQ 錯体とTCNQ 錯体の足し合わせのスペクトルを示し、両錯体が含まれる錯体ができただのではないかと考えた。混晶の電気伝導度が大気中(301.8 K)では $1.8 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、FTCNQ 錯体より電気伝導は下がり、TCNQ 錯体よりも電気伝導度が上がるという結果となった。図4にFTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の電気伝導度の温度依存性(単結晶、2端子法、

印加電圧 200V)を示す。FTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の活性化エネルギーを 260 K から 300 K の伝導度から求めた。FTCNQ 錯体は $E_a = 0.18$ eV、TCNQ 錯体は $E_a = 0.45$ eV、混晶は $E_a = 0.24$ eV であり、真性半導体と仮定すると、バンドギャップは活性化エネルギーの 2 倍であるので、FTCNQ 錯体は $E_g = 0.36$ eV、TCNQ 錯体は $E_g = 0.90$ eV、混晶は $E_g = 0.58$ eV と見積もられる。

フェナジンと FTCNQ、TCNQ の間で混晶が出来、その組成比によりバンドギャップや伝導度を制御できる可能性がある。

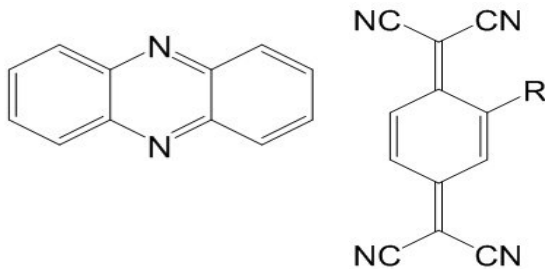


図1 左:フェナジン、
右:FTCNQ(R=F)、TCNQ(R=H)の構造式

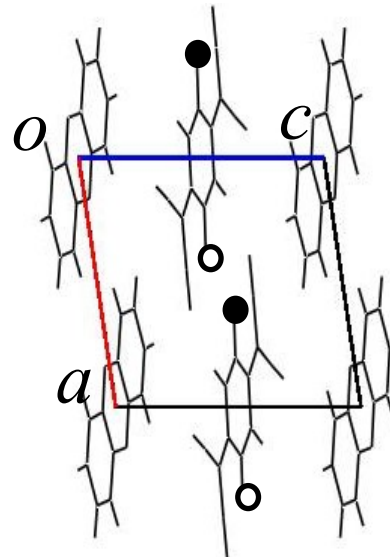


図2 フェナジン-FTCNQ の結晶構造、2 種類の位置(黒丸と白丸の位置)のうちどちらかにフッ素原子か水素原子があり、それぞれの存在確率は 50 %である

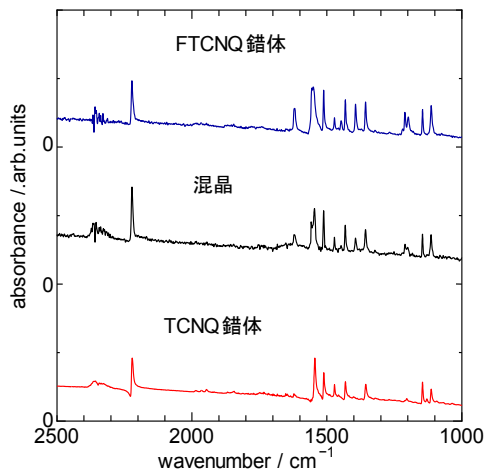


図3 フェナジンの FTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の IR スペクトル

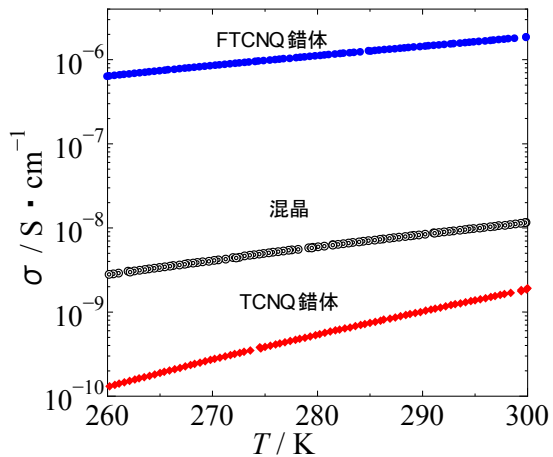


図4 フェナジンの FTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の電気伝導度の温度依存性(単結晶、2 端子法、印加電圧 200V)

[引用文献]

- [1] Goldberg, I. and Shmueli, U., *Nature Phys. Sci.*, **234** (45), 36-37 (1971).
- [2] Goldberg, I. and Shmueli, U., *Acta Cryst.*, **B29**, 440-448 (1973).
- [3] Murata, T., Shao, X. F., Nakano, Y., Yamochi, H., Uruichi, M., Yakushi, K., Saito, G. and Tanaka, K., *Chem. Mater.*, **22**(10), 3121–3132 (2010).