

含ヨウ素 TTF 誘導体(EDO-TTF-I)を用いた陽イオンラジカル塩の構造と物性

(京大低物セ¹, 京大院・理², 分子研³)○大江 佳毅^{1,2}, 高橋 佑輔^{1,2}, 中野 義明¹, 石川 学¹,
大塚 晃弘¹, 矢持 秀起¹, 売市 幹大³

Structural and physical properties of radical cation salts based on iodine-containing TTF derivative (EDO-TTF-I)

(Res. Ctr. for Low Temp. and Mater. Sci., Kyoto Univ.¹, Dept. of Chem., Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.,²
Inst. Mol. Sci.³) ○Yoshiki Oe^{1,2}, Yusuke Takahashi^{1,2}, Yoshiaki Nakano¹, Manabu Ishikawa¹, Akihiro
Otsuka¹, Hideki Yamochi¹, Mikio Uruichi³

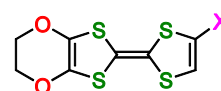
【序】分子を構成単位とする有機導電体においては、構成分子自体の性質のみならず、その分子の配列が物性を大きく左右するため、結晶中の分子配列を特定の分子間相互作用を利用して制御することが重要な課題となっている。一方で、ヨウ素は炭素より電気陰性度が小さいこと[1]から、ドナー分子にヨウ素を導入した際、ドナー性の低下を抑えることができる。また、ハロゲン

原子とルイス塩基の間には、指向性のあるハロゲン結合と呼ばれる引力が働くが、ヨウ素は他のハロゲンよりも強いハロゲン結合(ヨウ素結合)を形成する。このようなヨウ素の特性を利用してヨウ素を導入した TTF 誘導体を用いた有機導電体開発が行われており、ヨウ素結合に起因する特異な構造や物性の発現が報告されている[2]。また、我々もハロゲン置換した EDO-TTF-Cl や EDO-TTF-I の陽イオンラジカル塩において、(EDO-TTF)₂PF₆ とは異なる相転移現象を見出している[3]。今回は、新たに作製した EDO-TTF-I の陽イオンラジカル塩の構造と物性について報告する。

【試料作製】各試料は、支持電解質に NO₃、ペンタシアノプロペニド(PCA)、C(CN)₃ のテトラブチルアンモニウム塩を用い、電解法により作製した。

【結果と考察】図 1 に B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP)レベルで計算した EDO-TTF-I の静電ポテンシャルを示す。ヨウ素原子の電荷分布は異方的になっており、C-I 結合の結合軸方向には正電荷が分布し、それと垂直な方向に負電荷が分布していることが分かる。この正電荷が分布した部分は σ ホール[4]と呼ばれ、ルイス塩基との相互作用を利用した特異な構造の構築や構造制御が期待される。

NO₃ 塩は、ドナー:アニオンの組成比が 2:1 であり、ドナー1分子、アニオン0.5分子が結晶学的に独立で、晶系は三斜晶系、空間群は $P\bar{1}$ であった(図 2)。ドナー分子は Head-to-Tail 型の積層様式をとっており、ドナー分子のエチレン部分、および NO₃ 部分にディスオーダーが見られた。ドナー分子中央の C=C 結合長は 1.369(4) Å であった。



EDO-TTF: X = H
EDO-TTF-Cl: X = Cl
EDO-TTF-I: X = I

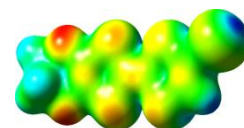


図 1 EDO-TTF-I の静電ポテンシャル。正電荷、負電荷の分布する領域をそれぞれ青色、赤色で示す。

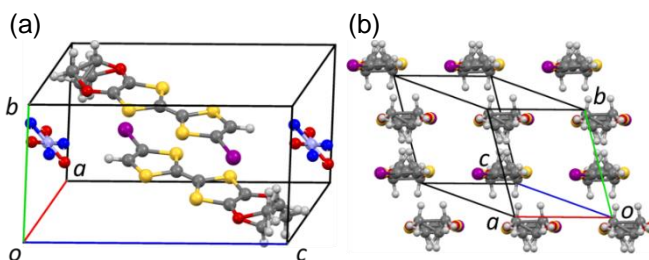


図 2 100 K における (EDO-TTF-I)₂NO₃ の (a) 結晶構造、(b) ドナー分子配列。

PCA 塩は、ドナー:アニオンの組成比が 2:1 であり、ドナー 2 分子、アニオン 1 分子が結晶学的に独立で、晶系は斜方晶系、空間群は $P2_12_12_1$ であった(図 3)。独立な 2 種類のドナー分子 A、B は交互に積層し、Head-to-Tail 型と Head-to-Head 型の積層様式が交互に現れていた。また、分子短軸方向には同種のドナー分子が並んでいた。ドナー分子中央の C=C 結合長は、分子 A、B についてそれぞれ 1.369(4)、1.368(4) Å であり、NO₃ 塩のそれと概ね一致しており、電荷の不均化は無いと考えられる。PCA アニオンには、末端のジシアノメチレン基を共有し、残りの構造を反転させたようなディスオーダーが見られた。

図 4 に NO₃ 塩、PCA 塩におけるヨウ素、およびドナー分子短軸方向の短距離接触の様子を示す。両塩について、I⋯O (2.821(8)、2.890(7) Å)、I⋯N (A: 3.035(4), B: 2.913(7) Å) のヨウ素結合が見られた。また、ドナー分子短軸方向には、NO₃ 塩では I⋯S 接触 (3.569(1) Å) が見られたが、PCA 塩では、I⋯S 接触 (A: 3.5691(9), B: 3.5707(9) Å) のみならず S⋯S 接触 (A: 3.493(1), 3.547(1), B: 3.4833(9), 3.486(1) Å) が見られた。

NO₃ 塩、PCA 塩の結晶長軸方向 (NO₃ 塩は *b* 軸方向、PCA 塩は *a* 軸方向) について電気伝導度測定を行ったところ、NO₃ 塩は 297 K における比抵抗 $\rho(297\text{ K}) = 2.8\ \Omega\text{ cm}$ 、活性化エネルギー $E_a = 195\text{ meV}$ (297~250 K)、PCA 塩は $\rho(297\text{ K}) = 9.8\ \Omega\text{ cm}$ 、 $E_a = 70\text{ meV}$ (297~130 K) の半導体的挙動を示した。

図 5 に各塩の C=C 伸縮モード領域のラマンスペクトルを示す。NO₃ 塩、PCA 塩のスペクトルは、ドナー分子の電荷が +0.5 である (EDO-TTF-I)₂PF₆ [2b] と酷似していることや、300 K から 5 K までの測定において、バンドの分裂やブロード化は観測されなかったことから、測定温度範囲では、ドナー分子は均一の電荷を有し、電荷の不均化は起きていないと考えられる。また、C(CN)₃ 塩は他とは異なるスペクトルを与えたため、ドナー分子が他とは異なる電荷を有していることが示唆される。今後磁化率の測定を行い、当日は各塩の詳細について報告する。

[1] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264-268. [2] M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5379-5418. [3] a) 石川ら, 分子科学討論会 2015, 2D18; b) 高橋佑輔, 京都大学修士論文, 2015. [4] a) T. Clark, *WIRs: Comput. Mol. Sci.*, 2013, **3**, 13-20; b) P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 11178-11189.

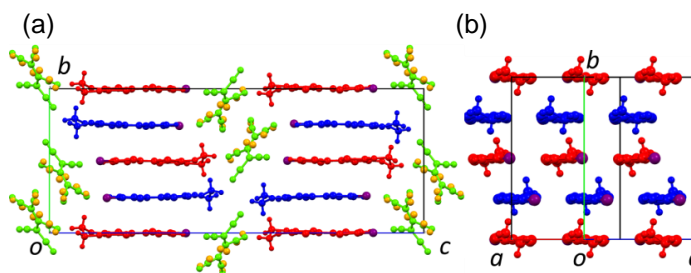


図 3 100 K における (EDO-TTF-I)₂PCA の (a) 結晶構造、(b) ドナー分子配列 ($z = 0.25$)。結晶学的に独立な 2 種類のドナー分子を赤色 (A) と青色 (B) で示している。

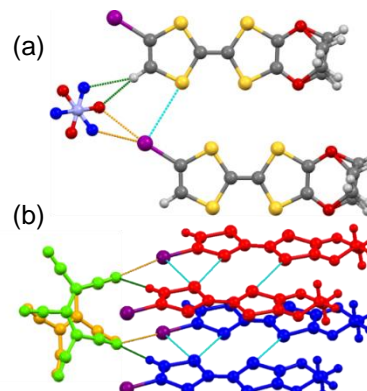


図 4 (a) NO₃ 塩、(b) PCA 塩におけるヨウ素結合 (オレンジ色)、および分子短軸方向の短距離接触 (水色) の様子。

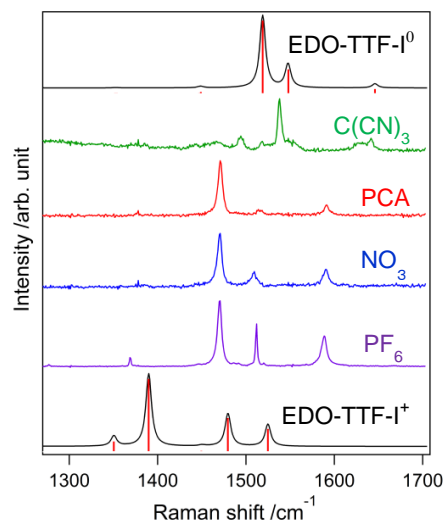


図 5 各塩の 5 K における実測、および B3LYP/aug-cc-pVTZ(-PP) レベルで計算した EDO-TTF-I⁰、EDO-TTF-I⁺ のラマンスペクトル。