

全TTF型電荷秩序絶縁体の構築

¹京大院理, ²京大環安保, ³分子研

○村上 賢太郎¹, 上中 敬太¹, 石川 学², 中野 義明¹
賣市 幹大³, 大塚 晃弘¹, 矢持 秀起¹

Construction of Wholly TTF Charge Ordered Insulators

○Kentaro Murakami¹, Keita Uenaka¹, Manabu Ishikawa², Yoshiaki Nakano¹, Mikio Uruichi³,
Akihiro Otsuka¹, Hideki Yamochi¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

² Agency for Health, Safety, and Environment, Kyoto University

³ Institute for Molecular Science

【Abstract】

To develop the charge ordered state which exhibits phase transition against external stimuli, we adopted $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ as the counter component of the radical salt of the TTF derivatives. In the previously reported salt, $(\text{TTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-}$ (**1**) the charge on the TTF core in different derivatives were disproportionated into +1 and 0, and the periodic arrangement such as +1 +1 0 was formed.[1] We regarded this disproportionation as the “Extended” charge ordering induced by the electronic effect of the functional groups. Based on this concept, we prepared the complexes utilizing TMTTF or OMTTF instead of TTF and obtained four new complexes: $(\text{TMTTF}^+)_2(\text{TMTTF}^0)[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ (**2**), $(\text{OMTTF}^{0.5+})_2(\text{TTF}^+)[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $(\text{TMTTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ (**4**), and $(\text{TMTTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ (**5**). The electronic states of the all obtained salts were determined as the charge ordered state by the deviation of the central C=C bond lengths of TTF derivatives. Here, we report the crystal structures of these complexes.

【序】電荷秩序状態とは、結晶内部で同一であった分子種の電荷が結晶場の対称性破れによって不均化した際、不均化した電荷が長距離秩序を形成した状態のことである。この状態は、光や熱、圧力といった外部刺激の印加による相転移が起こり、導電性や磁性が顕著な変化を示す場合がある、という点で非常に興味深い。そこで本研究では、電荷秩序状態に着目した分子性機能材料の開発を行っている。電荷秩序絶縁体としては従来の陽イオンラジカル塩の他、注目すべき例として結晶中の化学種がすべてテトラチアフルバレン(TTF)誘導体である $(\text{TTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-}$ (**1**)が報告されている。

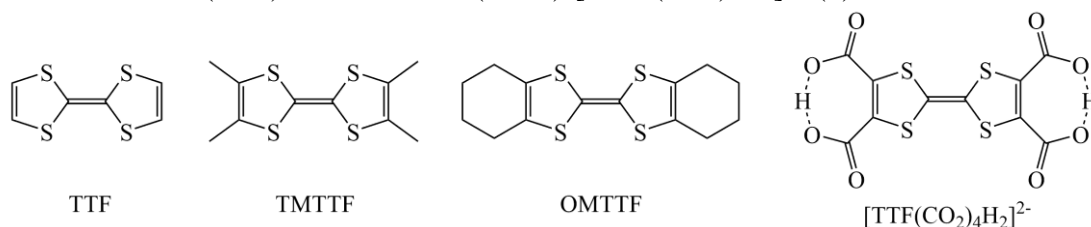


Fig. 1. The structures of Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives.

結晶 **1** の中では、電子ドナーである TTF 骨格の平均電荷は+2/3 となるはずであるが、実際の電荷は+1 価と 0 価とに不均化し、これが+1 +1 0 +1 +1 0 のように並んだ長距離秩序を形成している[1]. 我々はこれを置換基効果によって誘起された広義の電荷秩序化であると考えた。上記のような電荷秩序状態にある物質の更なる開発を目指し、本

研究では結晶 **1** 中の TTF を TMTTF および OMTTF に置換した錯体の作製をそれぞれ試みた。その結果、結晶化条件違いによって 4 種の新規錯体を得ることに成功した。本発表ではそれらの結晶構造、分子および電荷配列パターンの決定について報告する。

【実験・結果・考察】 TMTTF および OMTTF のアセトニトリルおよびベンゾニトリル溶液を、それぞれ対成分となる $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-}$ を含む支持電解質の共存下で定電流電気分解した。その結果、TMTTF では $(\text{TMTTF}^+)_2(\text{TMTTF}^0)[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ (**2**) の黒色ブロック状晶を、OMTTF では $(\text{OMTTF}^{0.5+})_2(\text{TTF}^+)[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) の黒色長板状晶をそれぞれ得た。さらに TMTTF の場合では、溶媒を $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 9 : 1$ の混合溶媒に変更し、印加電流を $2.0 \sim 50 \mu\text{A}$ に調整した。その結果、 $2.0 \mu\text{A}$ では $(\text{TMTTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ (**4**) の紫色針状晶が、 $50 \mu\text{A}$ では $(\text{TMTTF}^+)_2[\text{TTF}^0(\text{CO}_2)_4\text{H}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) の紫色針状晶がそれぞれ得られることが明らかになった。ここで 4 つの試料(**2-5**)中の分子および電荷配列パターンについて検討したところ、これら 4 種の錯体では異種ドナー分子による交互積層カラムが観測された。また、異なる独立分子間で TTF 骨格の中央 C=C 結合長[2]が有意に異なっていたことから、各塩は室温において全て電荷秩序状態にあることが確認された。中でも 2 種のドナーによる 3 : 1 錯体である **2**、および 3 種のドナーによる 2 : 1 : 1 錯体である **3** の結晶構造が得られたのは今回が初めてのことであり、拡張電荷秩序化状態の組成および構造多様性が強く示された(Fig. 2-3)。さらに錯体 **4** および **5** の間では、溶媒の影響でドナー積層カラム中の TTF⁺ダイマーが回転する様子が確認され(Fig. 4-5)、第 3 成分による構造、機能性制御の可能性も示唆された。

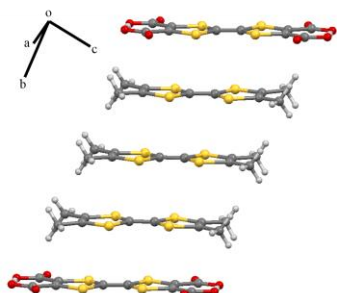


Fig. 2. Donor stacking column in complex 2

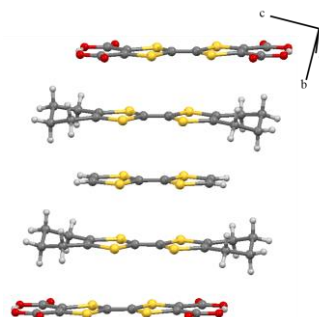


Fig. 3. Donor stacking column in complex 3

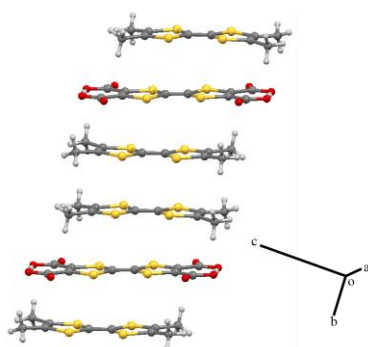


Fig. 4. Donor stacking column in complex 4

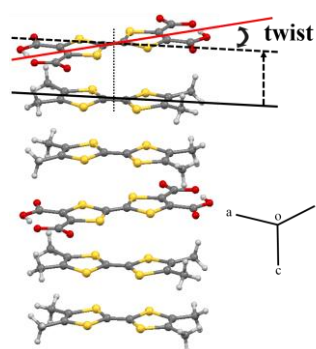


Fig. 5. Donor stacking column in complex 5

【参考文献】

- [1] N. Mercier *et al.* *Chem. Commun.*, 2722-2723 (2001)
 [2] K. Kondo *et al.* *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 379-384 (1984)