

全TTF型周期的混晶における置換基サイズ効果の検討

¹京大環安保, ²京大院理

○石川 学¹, 上中 敬太², 中野 義明², 大塚 晃弘², 矢持 秀起²

Consideration of the substituent size effect in the wholly TTF periodic mixed crystals

○Manabu Ishikawa¹, Keita Uenaka², Yoshiaki Nakano², Akihiro Otsuka², Hideki Yamochi²

¹Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University, Japan

²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 In the wholly tetrathiafulvalene (TTF) periodic mixed crystals (PMC), where the extended charge ordered phase was achieved, multiple TTF derivatives formed mixed stacking arrays without molecular site disorder. To examine the substituent effect on the molecular packing, the intra- and inter molecular geometries were analyzed in the reported and newly obtained PMC's, (TTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] (1) [1], (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (2), and (OMTTF)₂(TTF)[TTF(CO₂)₄H₂]·2H₂O (3) [2]. As the result, it was found that the combination of the humps and hollows (negative humps) relative to the TTF core (S₂C=CS₂) plays an important role. The details of the molecular arrangement and the estimation of the humps utilizing the pixel image of the out-of-plane projection are demonstrated.

【序】 置換基の異なるテトラチアフルバレン(TTF)誘導体を用いて作製した全 TTF 型周期的混晶 (periodic mixed crystal: PMC) である 3 つの電荷秩序絶縁体、(TTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] (1)、(TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (2)、(OMTTF)₂(TTF)[TTF(CO₂)₄H₂]·2H₂O (3) では、交互積層した TTF 誘導体間のサイトディスオーダーは観測されていない [1][2]。本研究では、得られた PMC 中の分子配列の違いを説明するため、さらにはディスオーダーが見られなかった理由、即ち PMC が生成するために必要な条件について考察するため、結晶中の分子 (Fig. 1) の構造幾何学について検討を行った。本発表では、各塩の結晶構造、および以下に示す幾何構造の検討についてその詳細を報告する。

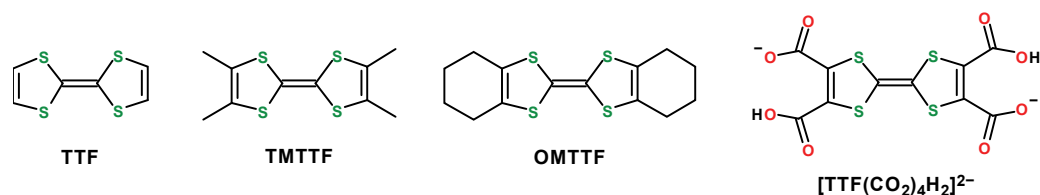


Fig. 1. The molecules utilized as the PMC components

【理論・方法】 電荷移動錯体やラジカル塩、および PMC の単結晶において、陽イオンと陰イオンとのサイトディスオーダーは起きていない場合、それは結晶成長が起きる結晶表面において分子が上手く認識されていることを意味している。一方、2 種の EDO-TTF 誘導体の混晶、[(EDO-TTF)_{1-x}(EDO-TTF-CH₃)_x]₂PF₆ (4) では、ドナーサイトにおけるランダム置換が起こっている [3]。これは、EDO-TTF の水素原子 1 つをメチル基に置換しても、その違いが分子の認識には不十分であったことを示している。このことから、上記のラジカル塩 (1-4) において、TTF 誘導体の置換基効果による分子幾何学の

違いについて検討することで、異なる TTF 誘導体同士が結晶表面において分子認識されるのに十分な違い(形状や電荷)について明らかにできるのではないかと考えた。分子幾何学に対する置換基効果の程度は、TTF の $S_2C=CS_2$ 部位 (TTF コア) に対する置換基の大小から評価することとした。その様な評価のために、TTF コアの最小自乗平面に垂直な投影図を作成した (Fig. 2)。ここでは計測の利便性のため、分子は Wire Frame 表示とし、TTF コアの C=C 結合を紙面水平方向とした。投影図の原子間距離はピクセル単位で計測し、コアの C=C および S 原子間距離から得た単位変換指標 (ピクセル/Å) を用いて Å 単位とした。そこに Bondi のファンデルワールス半径を加味し、TTF コアからの置換基の張り出し (Hump) を求めた。コア長軸および短軸方向への Hump は上記の画像解析で、TTF 面外への Hump は既に報告した方法でそれぞれ見積もった [4]。

【結果・考察】 TTF コアに対する Hump の大きさと分子配列との対応関係について検討した結果、PMC 3 で顕著な様に、TTF コアに対して各方向への Hump の絶対値が近く、かつ符号が反転している分子同士が選択的に隣接する構造が形成されていた (Fig. 3. a-c)。次に、異なる置換基間のサイズを比較するために、各置換基のペアについて各方向への Hump の差を用いた対角線の長さを求めた。その差を異なる分子のペアに対応させた結果、ディスオーダーのある混晶 4 での値 (1.9 Å) は PMC 2 で観測された最小値 (4.8 Å) の半分以下であった。上記の様に、現状では比較的小さな置換基の検討に限られるものの、TTF 誘導体間の配列制御やディスオーダーの有無の目安となる置換基サイズ差を数値化することに成功したと考えている。画像解析に基づく上記の構造評価法は、その他のあらゆる機能性分子骨格にも適用可能であり、各骨格における閾値の決定は、物質デザインの指針として重要な知見を与えるものと期待している。

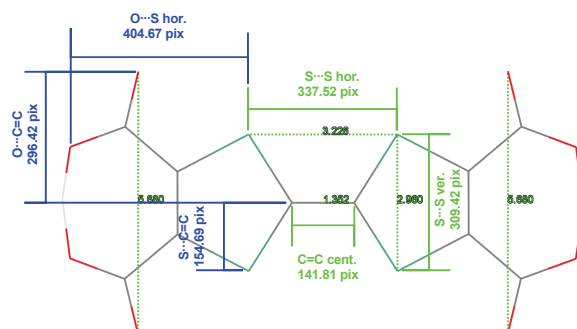


Fig. 2. Schematic illustration of the image analysis of $[TTF(CO_2)_4H_2]^{2-}$

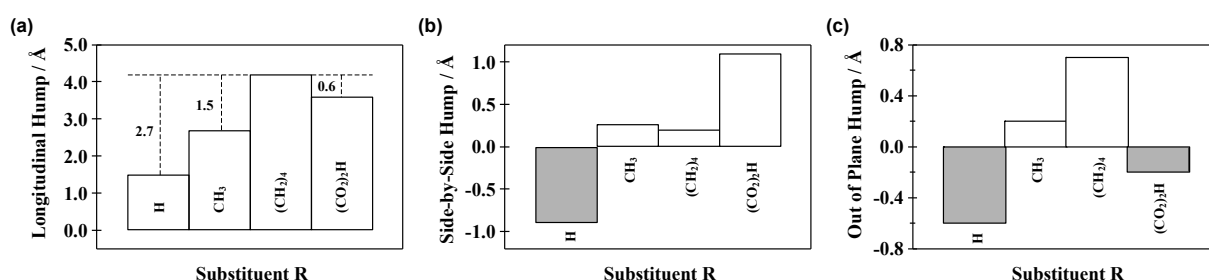


Fig. 3. Magnitude of out-of-TTF humps along the (a) longitudinal, (b) side-by-side, and (c) out-of-plane directions

【参考文献】

- [1] N. Mercier *et al.* *Chem. Commun.* 2722-2723 (2001)
- [2] K. Uenaka Master Thesis in Kyoto Univ.(2016)
- [3] T. Hiramatsu *et al.* *Phys. Status Solidi C*, **9**, 1155-1157 (2012)
- [4] M. Ishikawa *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**, 3941-3948 (2014)