

(TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]の硫酸中における電気抵抗変化,  
および結晶成長条件の検討

<sup>1</sup>京大環安保, <sup>2</sup>京大院理, <sup>3</sup>分子研

○石川学<sup>1</sup>, 上中敬太<sup>2</sup>, 村上賢太郎<sup>2</sup>, 中野義明<sup>1,2</sup>, 賣市幹大<sup>3</sup>,  
大塚晃弘<sup>1,2</sup>, 矢持秀起<sup>1,2</sup>

Electrical resistivity of (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] in sulfuric acid  
and the consideration of the crystal growth condition

○Manabu Ishikawa<sup>1</sup>, Keita Uenaka<sup>2</sup>, Kentaro Murakami<sup>2</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>2</sup>, Mikio Uruichi<sup>3</sup>,  
Akihiro Otsuka<sup>2</sup>, and Hideki Yamochi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Agency of Health, Safety and Environment, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** To examine the sensitivity of the charge ordered wholly tetrathiafulvalene (TTF) radical salt, (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**1**) to the external stimuli, the electrical resistivity measurement of **1** was carried out under the acidic condition. The decrease of the resistivity by three orders of magnitude in 3 seconds was reproduced in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. (10<sup>-1</sup> mol/L). The surface color change during the measurement was attributed to the electrocarboxylation of the [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] which was detected by the decay of the Raman bands assigned to [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] and the growth of those corresponding to TTF. The crystal growth under the acidic condition was also examined and a new polymorph of (TMTTF)<sub>2</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] was obtained. In the new polymorph, inter-columnar relationship was turned from herring-bone into parallel one. Based on the structural comparison with two polymorphs of neutral TMTTF, it was concluded that the observed polymorphism was dominated by the TMTTF molecule.

**【序】** 電荷秩序状態にある TTF 誘導体の陽イオンラジカル塩は、外部刺激に応答した相転移を示す可能性があり、基礎および応用の観点から注目されている。[1] 本研究では、Fig 1 にある分子を用い、300 K において電荷秩序状態にある全 TTF 型ラジカル塩の 1 つ、(TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**1**) のもつ外部刺激応答性について着目している。[2] **1** の結晶中では、TMTTF の 3 量体と [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] が交互に積層したカラム構造を形成しており、TMTTF の 3 量体内で +1 0 +1 の様な電荷不均化が生じている。この秩序化を乱すことで高伝導状態を誘起する試みとして、対成分である [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] のプロトン数制御が有効であると期待された。そこで今回、試料を硫酸水溶液中に浸して電気抵抗測定を行った。その結果、硫酸水溶液中に浸している最中にのみ抵抗が減少し、試料表面の変色する様な変化を観測した。試料の変色が低抵抗化のメカニズムと関連していると考え、抵抗測定中のラマンスペクトルを追跡したのでその結果について報告する。また、低抵抗状態が維持された試料の成長を期待し、硫酸存在下での結晶成長を検討した結果、3 : 1 塩ではなく以前報告した 2 : 1 塩とは分子配列の異なる多形が得られたのでその構造についても報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 硫酸水溶液(10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L)中における **1** の室温電気抵抗率測

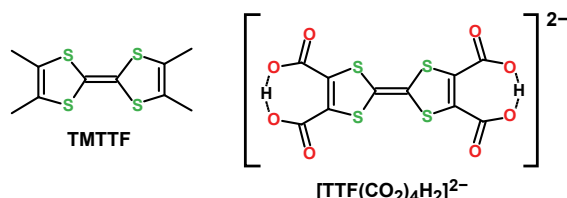


Fig. 1. The molecular structures of the donors in **1**.

定は定電圧直流 2 端子法によって行い，印加電圧 1.0 V における電流値から電気抵抗率を計算した．硫酸への浸漬前後のラマンスペクトルの測定には， $10^{-1}$  mol/L に調製した硫酸を用いた．硫酸への浸漬前および浸漬後，さらに電流を印加しながら 30 秒おきに積算時間 30 秒のラマンスペクトルを測定した．酸性条件下での結晶化として，TMTTF および  $[(n-C_4H_9)_4N]_2[TTF(CO_2)_4H_2]$  のアセトニトリル溶液に対して  $10^{-1}$  mol/L の硫酸を数滴滴下し， $1.0 \mu A$  の電流を 7 日間，室温で印加したところ，陽極上には **1** の黒色柱状結晶とは異なる紫色長板状晶が析出した．X 線結晶構造解析の結果，この結晶は  $(TMTTF)_2[TTF(CO_2)_4H_2]$  であることが明らかとなった．

**【結果・考察】** 電気抵抗測定の結果を Fig. 2a に示す．空气中での室温比抵抗は  $10^4 \Omega cm$  であるが，電圧を印加しながら試料を硫酸中に浸漬すると，3 秒程度の間で 3 桁程度の抵抗減少が観測された．ここで，抵抗値は時間の経過に対して極小を持ち，30 秒以上の時間経過で緩やかな増大に転じる傾向があることも明らかとなった．数時間の通電後この試料を硫酸から引き上げ，試料表面を蒸留水で洗浄すると，試料の電気抵抗率は硫酸への浸漬前とほぼ同じ値であったが，試料断面の観察から深さ  $10 \mu m$  程度までの色が黒色からピンク色へと変化していることが確認された．変色の過程をラマンスペクトルにおける  $[TTF(CO_2)_4H_2]$  の C=C 伸縮バンドで追跡した所 (Fig 2b)，硫酸に対する浸漬だけではラマンシフト位置に変化は見られなかった．一方電圧を印加した場合には  $[TTF(CO_2)_4H_2]$  のバンドの強度は徐々に減少し，やがて中性の TTF とみられるバンドが成長した．このことから，電圧の印加によって  $[TTF(CO_2)_4H_2]$  が電解脱炭酸し，中性の TTF が生成したものと考えた．従って，硫酸中での通電中にのみ現れる低抵抗状態は，**1** と硫酸との界面における電解脱炭酸反応と関連していると考えられる．試料の深さ方向に反応が進行可能であったことから，脱炭酸反応後の表面には硫酸イオンが通過可能な程度の隙間が生じていると推察される．

また，硫酸存在下での電解結晶成長では，低抵抗状態の **1** を得ることはできなかったが，TMTTF と  $[TTF(CO_2)_4H_2]$  の 2 : 1 塩， $(TMTTF)_2[TTF(CO_2)_4H_2]$  が得られた．この塩は以前得られたヘリングボーン構造を持つ塩とは分子配列構造の異なる多形であり，全てのドナー長軸方向が揃った分子配列が確認された．さらに，TMTTF 同士の積層様式も異なっており，以前の塩では ring-over-ring 型であったものが ring-over-bond 型に変化していた．中性の TMTTF の結晶構造として，全てのドナー長軸がそろったものが報告されているが，最近ドナーカラム同士がヘリングボーン構造をもつ結晶を得ており， $(TMTTF)_2[TTF(CO_2)_4H_2]$  の多形の生成は TMTTF の配列特性を反映したものであると考えている．各結晶の構造の詳細は当日報告する予定である．

#### 【参考文献】

- [1] K. Onda, H. Yamochi, S. Koshihara, *Acc. Chem. Res.*, **47**(12), 3494-3503 (2014)  
 [2] 村上賢太郎ら，第11回分子科学討論会仙台，3C02 (2017)．

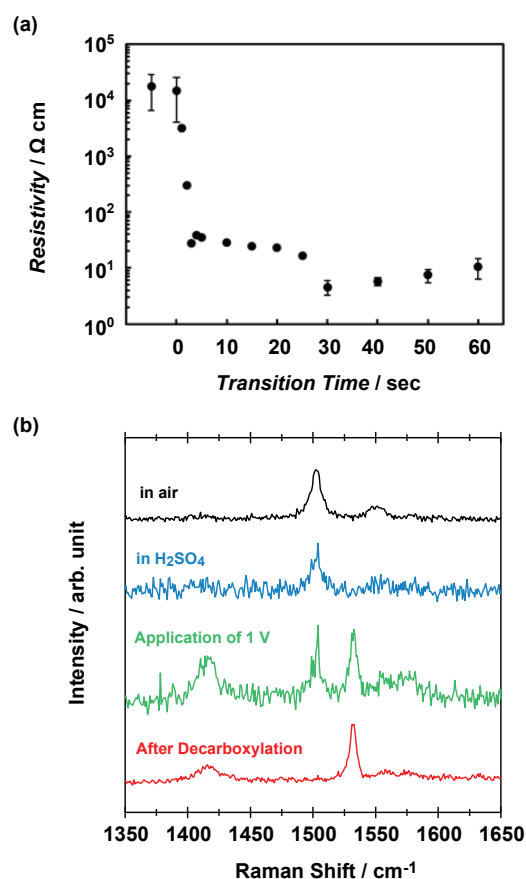


Fig. 2. (a) the resistivity of **1** and (b) the Raman spectrum during resistivity measurement in  $H_2SO_4$  aq.