

プロトンと電子が関する新規有機伝導体の開発

物質系専攻 096051 李 相哲

指導教員：森 初果（教授）

キーワード：水素結合、TTF誘導体、電荷移動錯体、電荷秩序、プロトン移動

【序】

有機固体中におけるプロトンの移動は、周囲の電子状態変化とカップルして大きな外場応答を示すことがある。最近報告された有機酸/塩基からなる共結晶では、 π 系の分子軌道の変形を伴うプロトン変位が強誘電性の起源になっている[1]。分子性伝導体では π 電子が電気伝導性を担うため、プロトン移動と π 電子系が関係する系を分子設計することで、両者の関連した新たな物性の発現が期待される。過去の研究では、プロトン伝導性と電気伝導性の両方を有する物質が報告されている。しかし、プロトン伝導と電気伝導が別々のカラムで起こるため、プロトン移動と電気伝導性に直接的な相関は認められていない[2]。

そこで我々は、電子供与部位とプロトン受容部位の両方からなる分子を用いることで、プロトン移動が電気伝導パスに隣接して起こり、プロトン移動と電気伝導性が相関するような有機伝導体の開発を目指している。本研究ではまず、プロトン受容性をもつピリジル基を置換基として導入したテトラチアフルバレン誘導体 Py-TTF を合成し、プロトン化による電子状態の変化を調べた。また、Py-TTF を用いて伝導性の F₄TCNQ 錯体 **1** を作製し、その構造と物性を調べたので報告する。

【実験】

ドナー分子 Py-TTF は、文献[3]に従って合成した。Py-TTF のプロトン化前後での電子状態を、UV-vis スペクトル、CV 測定、および PM3 法を用いた分子軌道計算により調べた。Py-TTF を HBF₄ によってプロトン化することで得た (PyH⁺-TTF)(BF₄⁻)·H₂O を原料とし、強いアクセプターである F₄TCNQ および Li(F₄TCNQ) とアセトニトリル中で反応させることで、電気伝導性を有する **1** を単結晶として得た。**1** の室温結晶構造は、リガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し、Crystal Structure ver.3.8 を用いて解析を行い決定した。常圧での **1** の電気抵抗率の温度依存性は、カーボンペーストを電極とした 4 端子法により、160~290 K で測定した。電気抵抗率の圧力依存性の測定は、NiCrAl-BeCu の 2 重クランプ式セルを用い、ダフネ 7373 を媒体として静水圧下直流擬似 4 端子法により行った。

【結果と考察】

Py-TTF のプロトン化前後での吸収スペクトルによると、プロトン化される前では 428 nm に見られた吸収ピークが、プロトン化により 573 nm に長波長シフトしていた。分子軌道計算を行ったところ、HOMO の軌道は TTF 上に、LUMO の軌道はピリジル基上にそれぞれあることが分かった。したがって吸収ピークは分子内電荷移動によるものだと考えられる。Py-TTF はプロトン化によって HOMO のエネルギー準位が低下するが、これはプロトン化によるピリジル基の電子求引性の増大を意味している。また、プロトン化による LUMO の低下が HOMO の低下よりも大きいため、プロトン化により HOMO-LUMO 間のエネルギー差が減少している。これは、実験により観測された分子内電荷移動バンドの長波長シフトと矛盾の無い結果である。また、プロトン化前後

での酸化電位を比較したところ、プロトン化によって第一酸化電位は+0.48 から+0.54 V vs. SCE に増加した。このことから、プロトン化により分子のドナー性が低下することがわかった。さらに、第二酸化電位についても+0.81 から+0.85 V vs. SCE へ増加が見ら

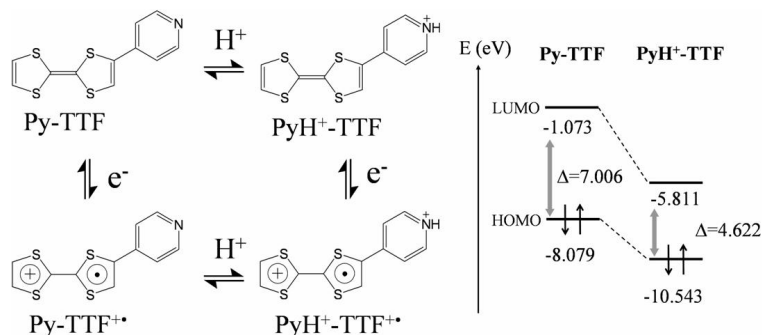


図 1 Py-TTF の電子状態変化

れたが、これは Py-TTF^{+E}が溶液中でプロトン化されたことによると考えられる。したがって溶液中では PyH⁺-TTF^{+E}が存在することが示され、PyH⁺-TTF^{+E}を構成分子とする伝導体の開発が可能であることが示された。

PyH⁺-TTF をアクセプターである F₄TCNQ で化学酸化することで伝導体を作製し、その構造と物性を調べた。1 の結晶構造を図 2 に示す。1 は結晶学的に独立な 2 つのドナー分子 (ドナー A, B)、2 つのアクセプター分子 (アクセプター C, D)、および 1 つの溶媒分子 (アセトニトリル) から構成されている。アクセプター C, D はそれぞれが *b* 軸方向にカラムを形成し、ドナー A, B は *b* 軸方向に交互に積層している。ドナー A にはプロトンが付加しており、N-H 結合を形成している。図 3 のように、ドナー A, B は互いのピリジル基が向かい合うようにして *a* 軸方向に配列している。その窒素原子間距離は 2.770(4) Å であり、2 つの窒素原子のファンデルワールス半径の和 3.10 Å よりも短い。したがってプロトンはドナー間で N-H⁺⋯N 型の水素結合を形成しているといえる。ドナー A, B の TTF 部分の中心の C=C 結合長はそれぞれ 1.367(4) Å, 1.375(4) Å であったことから、ドナー A, B はどちらも部分酸化されており、その電荷移動度はドナー A よりもドナー B の方が大きいことが示唆された。Py-TTF はプロトン化によってドナー性が低下することから、ドナー A の電荷移動はドナー A に付加したプロトンによって抑制されていると考えられる。このように 1 はプロトンによってドナーカラムの電荷が不均化されており、プロトン誘起の電荷秩序状態にあることが示唆された。また、分子の結合長からアクセプター C, D の電荷はどちらも -1 であったため、1 の組成は[(Py-TTF)₂^{+E}(H⁺)(F₄TCNQ^{-E})₂·CH₃CN] であると考えられる。

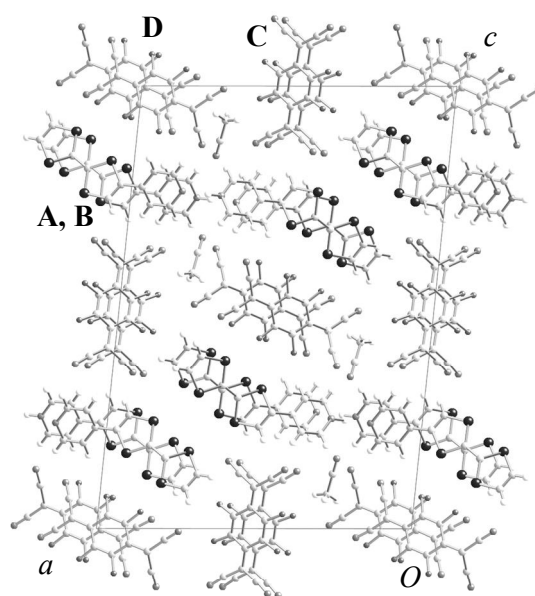


図 2 1 の結晶構造

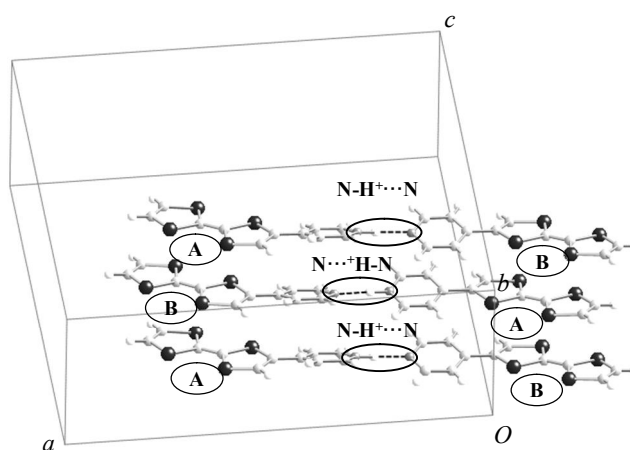


図 3 1 のドナー配列と水素結合

また、分子の結合長からアクセプター C, D の電荷はどちらも -1 であったため、1 の組成は[(Py-TTF)₂^{+E}(H⁺)(F₄TCNQ^{-E})₂·CH₃CN] であると考えられる。

常圧下における **1** の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、室温における抵抗率は 4.7×10^1 Ωcm 、活性化エネルギーは 0.11 eV であった (図 4)。F₄TCNQ のアニオンラジカル塩は 10^4 Ωcm 程度の絶縁体が多い[5, 6]。このことから、**1** の伝導性はドナーのカラムが担っていると考えられる。ドナーのカラムは電荷秩序状態にあるため、**1** は半導体的な電気伝導性を示すと考えられる。**1** の室温における電気抵抗率の圧力依存性の結果を図 5 に示す。圧力の印加によって抵抗率の値が常圧の 2.6×10^1 Ωcm から 1.5 GPa 下の 8.8×10^{-3} Ωcm へと 3 桁減少した。これは圧力によって電荷秩序が融解したことを示唆する結果である。

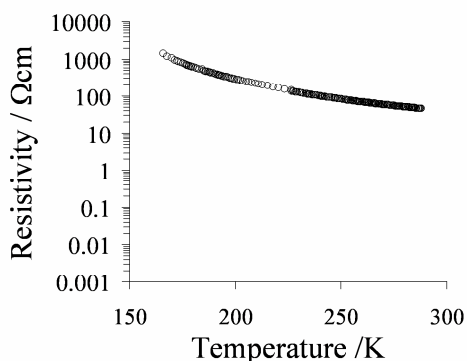


図 4 **1** の電気抵抗率の温度依存性

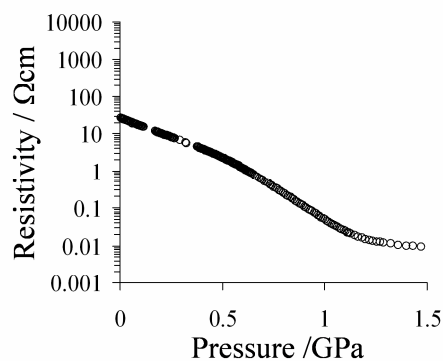


図 5 **1** の室温における電気抵抗率の圧力依存性

【結言】

プロトン移動と電気伝導の関連した物性の発現を目指し、プロトン受容部位を有する電子供与体 Py-TTF についてその電子状態を調べ、伝導体の作製を行った。Py-TTF をプロトン化したところ、分子内電荷移動の吸収波長やドナー性に変化が見られたことから、Py-TTF の電子状態がプロトン化によって変化することが明らかになった。また、電気伝導性を有する Py-TTF の F₄TCNQ 錯体 **1** の作製に成功した。**1** はドナー間に N-H⁺⋯N 型の水素結合を有し、このプロトンに誘起された電荷秩序状態を形成している。そのため常圧では半導体的な電気伝導性を有している。室温下で圧力を印加すると抵抗率は 1.5 GPa 下で約 3 桁減少し、電荷秩序の融解が示唆された。今後、プロトンダイナミクスとの相関を調べていく予定である。

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421 (2009). [2] T. Akutagawa *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, **8**, 4402 (2002).
 [3] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860 (2006). [4] T. Hasegawa *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1801 (1997).
 [5] Y. Ji-min, *Solid. State. Commun.*, **84**, 895 (1992).

【学会および研究会発表】

1. 日本化学会第 90 春季年会 「含窒素芳香環を含む TTF 誘導体を用いたプロトン性錯体の結晶構造と性質」(口頭発表)
2. 第 4 回分子科学討論会 「ピリジル基を有する TTF 誘導体を用いたプロトン性伝導性錯体の結晶構造と物性」(口頭発表)
3. 新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第 4 回領域会議 「プロトン性伝導体の開発」(ポスター発表)
4. 日本化学会第 91 春季年会 「プロトン性電荷移動錯体の構造と性質」(口頭発表)