

ハロゲン結合型有機導電体(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄の構造と物性 Structure and Physical Property of Halogen-bonded Organic Conductor (EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄

中野義明^{1,2,*}, 石川学², 福島太陽¹, 村上才門¹, 大塚晃弘^{1,2}, 矢持秀起^{1,2},
売市幹大³, 春木理恵⁴, 熊井玲児⁴, 足立伸一⁴

¹京都大学大学院理学研究科化学専攻, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

²京都大学環境安全保健機構, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

³分子科学研究所, 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38 番地

⁴高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大徳 1-1
Yoshiaki NAKANO^{1,2,*}, Manabu ISHIKAWA², Hiroaki FUKUSHIMA¹, Simon MURAKAMI¹,
Akihiro OTSUKA^{1,2}, Hideki YAMOCHI^{1,2}, Mikio URUICHI³,
Rie HARUKI⁴, Reiji KUMAI⁴, and Shin-ichi ADACHI⁴

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,
Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University,
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

³Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

⁴Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

1 はじめに

炭素と共有結合したハロゲンでは、ハロゲン (X) の電子密度は異方的になり、C-X 結合軸方向に正の電荷を、それと垂直な方向に負の電荷を帯びる。この正の電荷の領域にルイス塩基が近づくことで、ハロゲン結合が形成される。したがって、ハロゲン結合を活用することにより、分子配列を制御できると期待される。そこで本研究では、含臭素ドナー分子として EDO-TTF-Br₂ (図 1) を合成し、電解法により陽イオンラジカル塩(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ を作製した。さらに、X 線構造解析によりハロゲン結合の分子配列制御への効果を評価し、導電性、ラマン分光測定を行った。

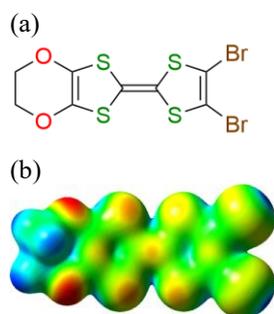


図 1 : (a) EDO-TTF-Br₂ の分子構造と (b) 静電ポテンシャルマップ。青色が正電荷、赤色が負電荷の領域。

2 実験

EDO-TTF-Br₂ は、文献[1]にしたがって合成した。密度汎関数法による理論的解析は、基底関数として、臭素について Aug-cc-pVTZ-PP、その他の原子について spAug-cc-pVTZ を組み合わせ、B3LYP 法も用いて行った。プログラムは、Gaussian 09 を用いた。X 線回折実験は不活性ガス気流下、45 K では 0.68887 Å (KEK, BL-8A)、他の温度では 0.71073 Å の波長の線源を用いて行った。電気抵抗率測定は、高温領域は四端子法、低温領域は二端子法によって行った。顕微ラマン分光測定では、633 nm、または、785 nm のレーザー光を用い、後方散乱配置で測定した。

3 結果および考察

EDO-TTF-Br₂ と (n-Bu)₄NReO₄ を含む電解液で、定電流電解 (0.5~1.0 μA) を行うことにより、(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ の単結晶を得た。溶媒は、EtOH/CH₃Cl、EtOH/CH₂ClCH₂Cl、EtOH/PhCl の組み合わせを用いたが、EtOH/CH₃Cl、EtOH/CH₂ClCH₂Cl では、良質の結晶が得られたが、EtOH/PhCl では、細く、曲がった結晶が得られる傾向があった。

(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ の X 線構造解析を、350 K、300 K、200 K、100 K、45 K で行ったが、Triclinic P $\bar{1}$ で、構造相転移は見られなかった。結晶学的に独立な EDO-TTF-Br₂ 分子は、2 種類 (A と B) 存在しており、分子 A と分子 B が、a 軸方向に、head-to-tail 型で、ABAB と交互に積層していることが分かった

(図2)。分子 A、B のエチレンジオキシ基と ReO_4 陰イオンは、高温領域ではディスオーダーしていたが、45 K では、オーダーした構造となっていることが分かった。

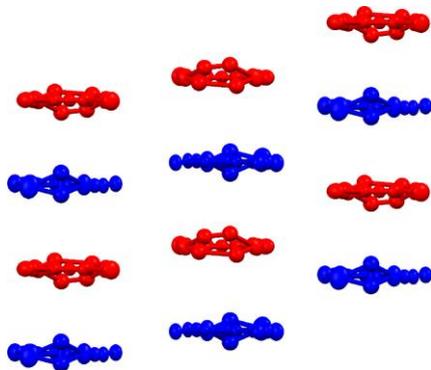


図2：EDO-TTF-Br₂の分子配列。
分子 A (赤色)、B (青色)。

300 K において、分子 B の中央 C=C 結合長は、分子 A よりも 0.022 Å 長かったことから、EDO-TTF-Br₂ 分子の電荷が不均化し、分子 A よりも B の方が価数が大きいことが示唆された。EDO-TTF-Br₂ の臭素原子と ReO_4 の酸素原子の間に存在する短距離接触は、分子 B の方が A よりも 0.197 Å 短くなっていた。より正に帯電したドナー分子 B がより強いハロゲン結合を示すことから、ハロゲン結合を含む、分子間相互作用の違いが、電荷の不均化を誘起していると考えられる。

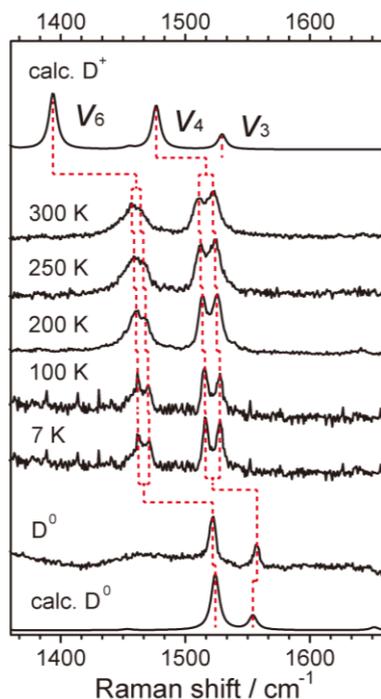


図3：(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄、EDO-TTF-Br₂ (D⁰)の実測、および、計算のラマンスペクトル。

(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ について、7 K、100 K、200 K、250 K、300 K で、中性の EDO-TTF-Br₂ について室温で測定したラマンスペクトルと、EDO-TTF-Br₂⁰ と EDO-TTF-Br₂⁺ について、B3LYP/spAug-cc-pVTZ/Aug-cc-pVTZ-PP レベルで求めたラマンスペクトルを図3に示す。3つの C=C 結合伸縮モードに帰属される ν_6 、 ν_4 、 ν_3 のうち、 ν_3 モードは強度が小さいために明瞭に確認することはできなかったが、 ν_6 、 ν_4 モードには、バンドの分裂や広がりが見測され、温度低下に伴って、その分裂がより明瞭になることが分かった。したがって、ラマンスペクトルからも不均一な電荷分布が支持される。

(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、室温電気抵抗率 $3.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギー 45 meV の半導体的挙動を示した。

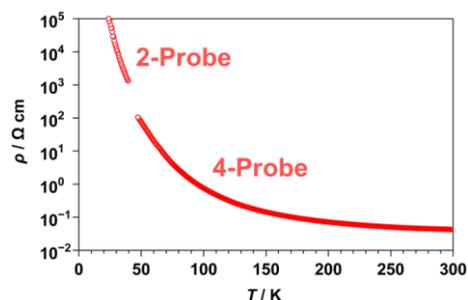


図4：(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄の電気抵抗率の温度依存性。

4 まとめ

(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ では、EDO-TTF-Br₂ の臭素と ReO_4 の酸素の間にハロゲン結合が存在し、ハロゲン結合を含めた環境の違いにより、電荷不均化が生じていることが、X線構造解析、ラマンスペクトルから支持される。また、(EDO-TTF-Br₂)₂ReO₄ は、活性化エネルギーの小さな半導体的導電性を示しており、電荷秩序絶縁体であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS による新学術領域研究「 π 造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」JP17H05153、基盤研究 (C) JP18K05260 の助成を受けたものです。本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により分子科学研究所で実施されたものです。本研究の理論計算は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により行ったものです。

参考文献

[1] M. Iyoda *et al.*, *Heterocycles* **54**, 833 (2001).

* nakano.yoshiaki.5x@kyoto-u.ac.jp