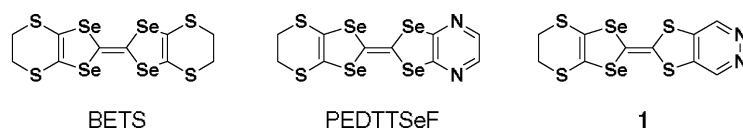


ピリダジン環を有する非対称ドナー分子を用いた

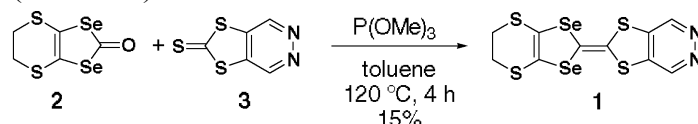
有機伝導体の構造と物性

(分子研¹・総研大²・JST CREST³・東大院理⁴)○大坪才華^{1,2}・高橋一志^{1,3}・崔亨波^{1,3}・藤原秀紀^{1,2,3}・小林速男^{1,2,3}・藤原絵美子⁴・小林昭子⁴

[序] これまで当研究室では, bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) を用いた分子性伝導体の開発を行ってきた. 特に, λ -(BETS)₂FeCl₄ 塩では, π -d 相互作用に基づく金属—絶縁体転移や磁場誘起超伝導転移など, 磁性と伝導性が複雑に絡み合った, 多くの特異な物性を見いだしてきた.¹⁾ 一方、含窒素ヘテロ環であるピラジン環を導入した pyrazino-ethylenedithio-TSeF (PEDTTSeF) では, 窒素原子とカルコゲン原子の間の短い原子間接触を通じた擬二次元フェルミ面の構築による金属相の安定化によって, 幾つかの錯体が低温まで金属的性質を示すことも明らかにしてきた.²⁾ 今回, ドナー相とアニオン相との相互作用を強くする目的で, 窒素原子を分子長軸方向に配置したピリダジン環を有する EDST 型分子 **1** を合成し, その構造と性質を調べた.



[結果と考察] **1** は, 既知のユニットである **2** と **3** によるクロスカップリング反応の後, シリカゲルカラムとジクロロメタン／ヘキサンを用いた再結晶で精製することにより, 15%の収率で橙色結晶として得られた (Scheme 1).



ドナー分子 **1** の X 線結晶構造解析の結果, ユニットセル中に, 結晶学的に独立な分子が2個存在し, head-to-tail 型で配列していることがわかった (Fig.1). 中性状態のドナー分子の TTF 骨格は, 折れ曲がった構造がよく見られるが, **1** の場合はほぼ平面構造であった. 分子の配列は herringbone 型であり, カラム間に 3.50 Å 以下の S-S 接触 (3.47 Å) や S-Se 接触 (3.48 Å) が見られた. これにより, **1** は, side-by-side の伝導パスが形成し得る構造であることが示唆された. Crystal data for neutral **3**: C₂₀H₁₂N₄S₈Se₄, Mr = 880.66, monoclinic, *Pa*, *a* = 11.522(5), *b* = 8.263(3), *c* = 14.983(5) Å, β = 113.12(1)°, *V* = 1311.9(9) Å³, *Z* = 2, *D*_{calc} = 2.229 g/cm³, *R* = 0.040, *R*_w = 0.040.

また **1** の電気化学的性質を, ベンズニトリル中, サイクリックボルタンメトリーを用いて調べた. 第一および第二酸化還元電位は, +0.86, +1.21 V (irr.) vs. Ag/AgCl であった (Fig. 2). 第一酸化還元電位は, BETS (+0.70 V) よりも 0.16 V 高く, ドナー性が著しく低下していた. 一方, PEDTTSeF (+0.85, +1.18 V) と比較すると, 第一および第二酸化還元電位は共にほとんど等しかった. 従って, ドナー性の低下は, 含窒素ヘテロ環の電子求引性に起因していることが示唆される.

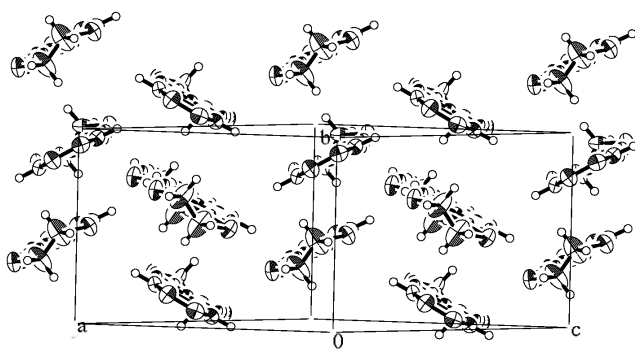


Fig. 1 Crystal structure of neutral **1**.

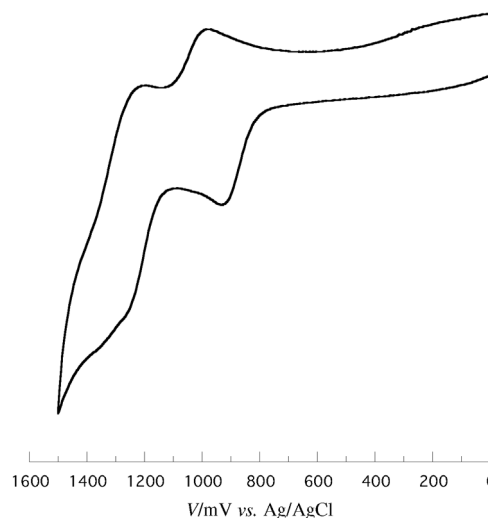


Fig. 2 Cyclic voltammogram of **1**.

定電流電気分解法により、カチオンラジカル塩の作成を試みた。そのうち、 ReO_4^- 塩の微細結晶 ($0.10 \times 0.08 \times 0.01$ mm) においては、当研究室の X 線集光ミラーを備えた CCD (Rigaku AFC-8 Mercury) を用いることで、X 線結晶構造解析に成功した (Fig. 3). Crystal data for the ReO_4^- salt: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8\text{Re}_2\text{S}_8\text{Se}_4$, $M_r = 1381.07$, triclinic, $P-1$, $a = 8.856(2)$, $b = 12.288(2)$, $c = 15.988(3)$ Å, $\alpha = 75.18(2)^\circ$, $\beta = 73.08(2)^\circ$, $\gamma = 80.63(3)^\circ$, $V = 1601.8(5)$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{calc}} = 2.863$ g/cm³, $R = 0.048$, $R_w = 0.055$.

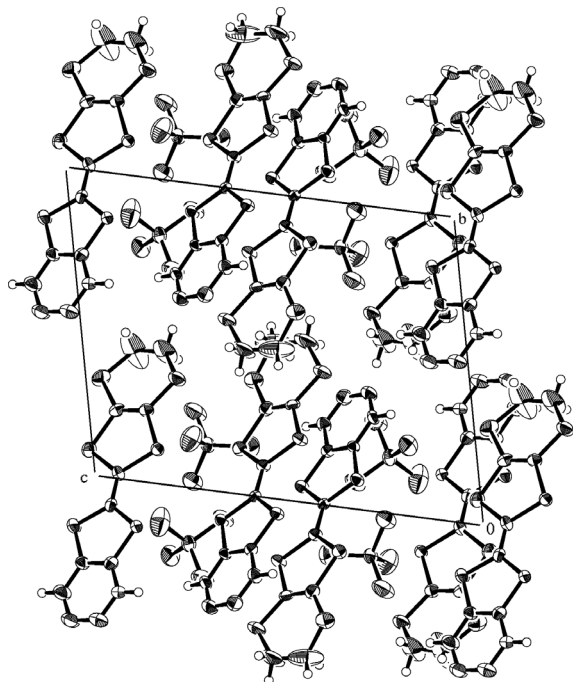


Fig. 3 Crystal structure for the ReO_4^- salt.

ReO_4^- 塩では、ユニットセル中に結晶学的に独立なドナー分子が二種類と、アニオン分子二種類が存在し、D:A 組成比 1:1 であった。結晶中ではそれぞれのドナー分子が二量体を形成し二量体の間に、 ReO_4^- 塩が入り込んだ構造をとり、S-S 接触や S-Se 接触の存在は見られるが、ドナー分子の明確なカラム構造は見られなかった。また窒素原子による ReO_4^- 塩への配位構造は見られなかった。

本発表においては、その他のカチオンラジカル塩の結晶構造ならびに電気伝導度や磁化率などの物性についてもあわせて報告する。

参考文献

- 1) H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 325.
- 2) E. Ojima, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 459.