

3P013

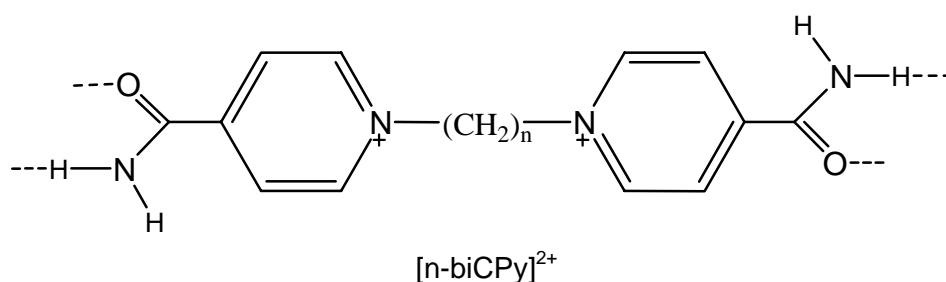
一次元鎖状ジカチオンを用いた陰イオンラジカル塩の作成

(北大院理¹・北大創成²) 佐々木 真吾¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹

[緒言]

分子結晶は、その構成分子の電子状態や分子配列によって、伝導度や磁性などの性質に大きな違いが現れる。そのために、結晶構造や物性の制御を行うための分子設計の重要性は大きい。

本研究では、カルバモイル基の水素結合を介して、一次元鎖の形成が可能なジカチオン、 $[N,N'$ -bis(4-carbamoylpyridinium) alkane] $^{2+}$ ($[n$ -biCPy] $^{2+}$)の合成を試みた。この化合物は、2つのカチオン部位を結んでいるアルキル鎖の長さにより、その正電荷の間隔が変化するため、陰イオンラジカル塩の対イオンとした場合、アルキル鎖の長さによって組成や分子配列が変化すると考えられる。そこで本研究では、このジカチオンと TCNQ を代表とする陰イオンラジカルとを組み合わせ、アルキル鎖長がその結晶構造・物性にどのような影響を与えるかを調べることを目的とした。



[実験]

類似の化合物の合成法を参考にして以下のようにしてジカチオンのヨウ素塩の合成を行った。以下に $n=4$ の塩についての合成方法を示す。

イソニコチンアミドに適量のアセトニトリルを加え、温度を上げてイソニコチンアミドを完全に溶解させた。この溶液に 1,4-ジヨードブタンをイソニコチンアミドとのモル比が 1:5 となるように加え、加熱還流を 4 日間行った。初めは透明であった溶液が徐々に黄色を帯び、溶液中に黄色固体が析出した。4 日後にこの析出物を濾取し、真空乾燥により粗生成物を得た。

得られた粗生成物を前反応の半分程度のアセトニトリルに加え、過熱しながら 1 時間ほど攪拌し、未反応物を溶解させた。これを熱濾過し、真空乾燥を行うことで目的物を得た。

アルキル鎖の長さを変えた場合も、反応時間を変えることによって同様に 1 塩が得られた。

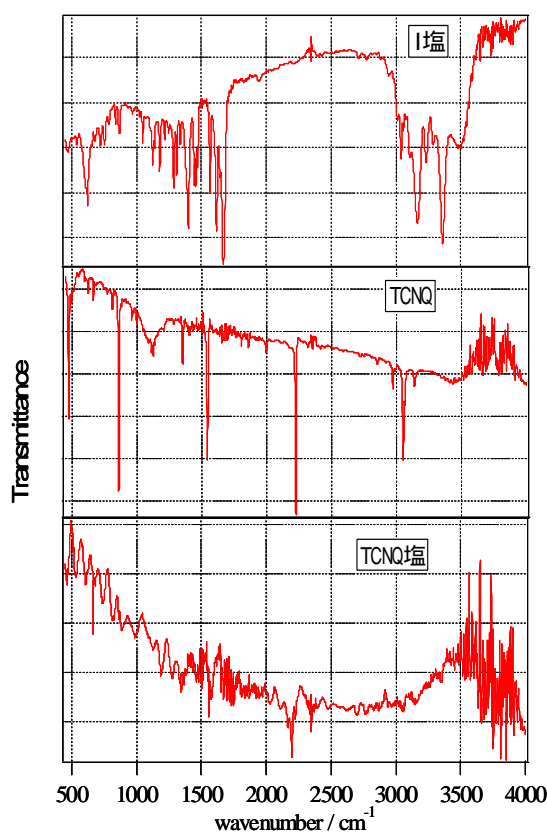
得られた生成物が目的のジカチオン塩であることは元素分析によって確認した。現在までは、アルキル鎖が $n = 3, 4, 5, 6, 8$ の塩が得られている。

ジカチオンのヨウ素塩を用い、TCNQ 塩を直接混合および拡散法で得た。

[結果]

ヨウ素塩の合成はモル比、還流時間を変化させて試みたが、イソニコチンアミドの量が少なかったり還流時間が短いと、モノカチオン塩が混在することがわかった。

直接混合法で得られた $[4\text{-biCPy}]^{2+}$ の TCNQ 塩については、元素分析からヨウ素を含まずに 1:4 の組成であることが示唆された。また、図に示す IR で CN 伸縮振動が 2198cm^{-1} に観測されていることから、TCNQ が部分還元状態であることが示され、元素分析と矛盾しなかった。しかし、室温粉末伝導度が 10^{-8}S cm^{-1} 程度であったことから、TCNQ は部分還元状態にあるものの格子変形等で絶縁化している可能性が示唆された。



IR of $[n\text{-biCPy}]$ diiodide and TCNQ and $[n\text{-biCPy}]$ TCNQ_n

現在は、このジカチオン塩について、拡散法、蒸散法、アニオン交換後の電解結晶成長法などによる単結晶成長を試みており、単結晶による構造解析と物性測定を行う予定である。また、他の n についても同時に TCNQ 塩の作成を行っており、ヨウ素塩を含め、単結晶成長を行い、構造・物性について報告する予定である。