

## 水素結合系ジカチオンを用いた陰イオンラジカル塩の作成

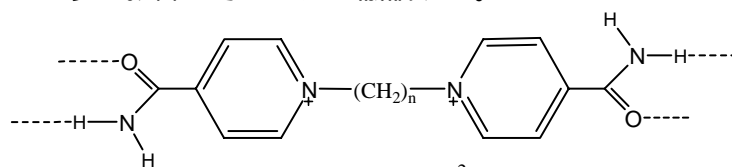
(北大院理<sup>1</sup>・北大創成<sup>2</sup>) 佐々木 真吾<sup>1</sup>、内藤 俊雄<sup>1,2</sup>、稲辺 保<sup>1</sup>

## 【序】

本研究では、イソニコチンアミドの N-アルキル化を利用し、カルバモイル基による水素結合の形成が可能なジカチオン、 $[N,N'$ -bis(4-carbamoylpyridinium)alkane] $^{2+}$  ( $[n$ -biCPy] $^{2+}$ , Fig.1)を用いた陰イオンラジカル塩の作成を試みている。

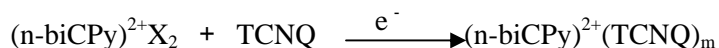
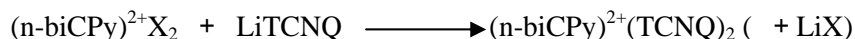
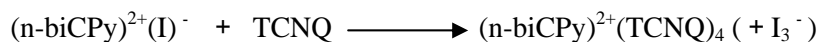
昨年の討論会では炭素鎖長  $n = 3, 4, 5, 6, 8$  のジカチオンのヨウ素塩および PF<sub>6</sub> 塩の構造といくつかの炭素鎖長での TCNQ 塩について報告した。

今回は新たに得られた TCNQ 塩の構造・物性を報告するとともに、アルキル鎖長が TCNQ の配列や物性にどのような影響を与えるかを議論する。

Fig.1  $[n$ -biCPy] $^{2+}$ 

## 【実験】

目的の TCNQ 塩について、以下の 3 種の方法によって合成および単結晶作成を行った。

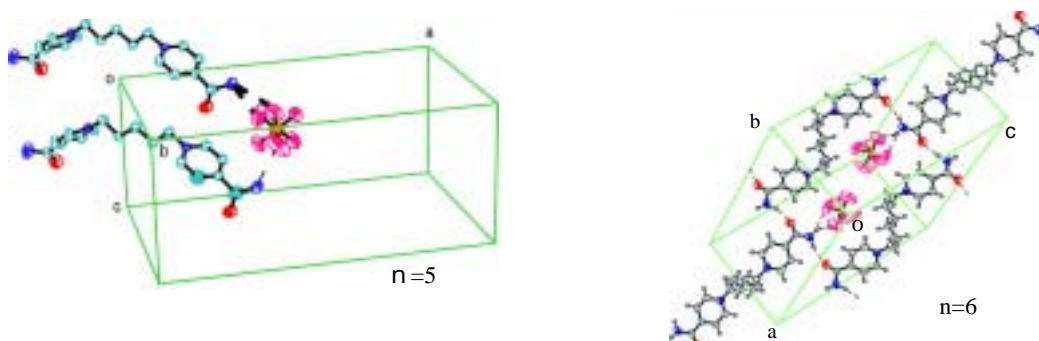


と では、蒸散法、拡散法を用いて単結晶作成を試み、 は電解結晶成長法である。

また、上記の から の方法で得られた TCNQ 塩について、粉末ペレットおよび単結晶での電気伝導度測定を試み、比較検討を行った。

## 【結果】

これまで得られたジカチオン塩の結晶構造から、炭素鎖長による構成分子の形状の違いが示唆されている。例えば、 $n=5$  と  $6$  について Fig.2 に示すが、結晶中のジカチオン分子は、炭素鎖長  $n$  が奇数の場合にはくの字型構造を、偶数の場合は鉤型構造をとる傾向がある。

Fig.2 ジカチオン PF<sub>6</sub> 塩 結晶構造

それぞれの方法で得られたジカチオンの TCNQ 塩は Table.1 に示した。単結晶作成に用いた方法や用いた溶媒によって組成が異なるものや溶媒を含んだものが得られている。

| 方法<br>n |    |            |                      |                   |
|---------|----|------------|----------------------|-------------------|
|         |    |            | 溶媒 A                 | 溶媒 B              |
| 3       | 粉末 | 粉末         |                      |                   |
| 4       | 粉末 | 粉末         | 短冊状晶                 | 針状晶 m=2、板状晶 m=2.5 |
| 5       | 粉末 | 粉末         | 短冊状晶<br>ブロック状晶 m=1.5 | 短冊状晶              |
| 6       | 粉末 | ブロック状晶 m=2 | ブロック状晶 m=2           | ブロック状晶 m=2        |

A アセトニトリルのみ

Table.1 得られたジカチオンの TCNQ 塩

B アセトニトリル : o-ジクロロベンゼン=1:1

例として、 と の方法で得られた n = 6 の TCNQ 塩の結晶構造を Fig.3 に示すが、ジカチオンと TCNQ の比は 1:2 であり、6-biCPy は水素結合によりつながった zigzag の無限鎖を形成し、TCNQ は一次元カラムを形成しておらず、室温比抵抗は  $10^6$  cm 程度であった。一方、 の方法で得られた同鎖長の TCNQ 塩では、単結晶は得られていないがその粉末室温比抵抗が 10 cm 程度と大きく異なっており、より電気伝導性の高い結晶構造の存在が示唆されている。

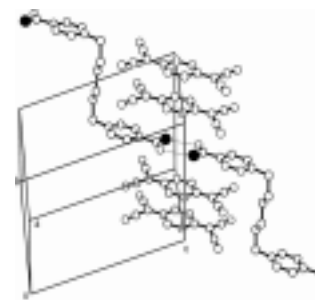


Fig.3 6-biCPy-TCNQ 塩の結晶構造

の電解結晶成長で得られる短冊状晶は、 で得られる m=4 の結晶に相当すると思われるが、残念ながら構造解析にはいたっていない。また、アセトニトリルと o-ジクロロベンゼンの混合溶媒を用いると、炭素鎖長 n = 4 のみで結晶中に o-ジクロロベンゼンを含んでいると見られる針状と板状の 2 種類の結晶が得られた。どちらの結晶中에서도 TCNQ 分子の積層構造は分断されておらず、一次元カラムを形成していた。

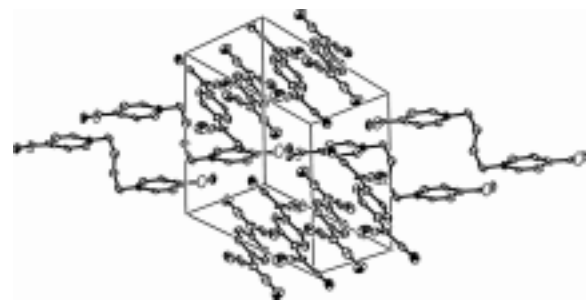


Fig.4 n=4 TCNQ 塩 針状単結晶 結晶構造

このうち電気伝導度測定に成功している針状晶では、ジカチオン分子は TCNQ 分子と水素結合を形成しており、一方の板状晶ではジカチオン分子どうしが水素結合によりつながった zigzag の無限鎖を形成していた。

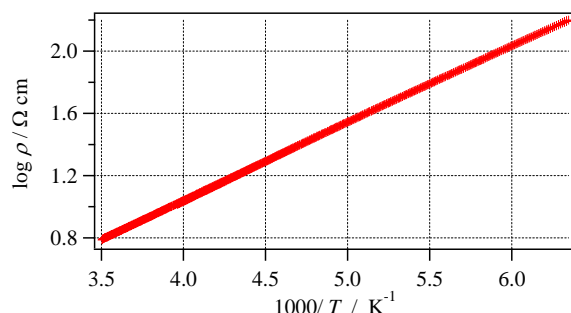


Fig.5 長軸方向の比抵抗温度依存性

針状晶の長軸方向の電気伝導度の温度依存性を Fig.5 に示すが、室温比抵抗は 10 cm 程度であり、半導体的な挙動を示した。

当日はこの他の種々の炭素鎖長・構造の TCNQ 結晶を含め、詳細を報告する。