

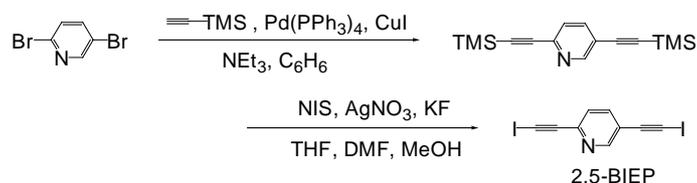
4A12 含ヨウ素中性分子 *p*BIB 類縁体(*p*BIB = *p*-bis(iodoethynyl)benzene)に基づく超分子構造を用いた新規多元系有機導体の開発

(埼玉大理¹・理研²・JST-CREST³) 高坂 洋介^{1,3}, 山本 浩史^{2,3}, 中尾 朗子^{2,3}, 加藤 礼三^{1,2,3}

【序】ドナー・アニオン・含ヨウ素中性分子からなる多元系有機導体では、アニオンと中性分子上のヨウ素とのハロゲン結合によって、超分子的な分子配列・配向の制御が可能である。また、ドナーや中性分子のサイズを変えることによる形式電荷の制御も可能である。以前我々は、*p*BIB を分子の長軸方向に伸ばした中性分子 BIPA(bis((4-iodoethynyl)phenyl)acetylene)と分子の短軸方向に伸ばした中性分子 BIEA(9,10-bis(iodoethynyl)anthracene)をそれぞれ合成し、それらを含んだ新規有機導体を得たことを報告した。¹⁾今回は、ドナー、アニオン、中性分子それぞれのサイズが比較的近い類縁体を組み合わせた超分子性導体を開発し、その結晶構造および電気特性を明らかにした。

【実験】新規中性分子として、*p*BIB のベンゼン環をピリジン環に変えた 2,5-BIEP(2,5-bis(iodoethynyl)pyridine)を合成した(Scheme 1)。2,5-ジブromoピリジンを Sonogashira カップリングによってエチニル化した後、AgNO₃触媒、KF 存在下で NIS を用いてトリメチルシリル基の部分をもヨウ素化した。全体の収率は 51.9%であった。

結晶作成はすべて定電流電気分解で行った。ドナーには bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene(ET)、bis(methylenedithio)tetrathiafulvalene (MT)、bis(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene (BO)、支持電解質には PPh₄Br、PPh₄Cl を用いた。中性分子は *p*BIB、そのフッ素 2 置換体 DFBIB(1,4-difluoro-2,5-bis(iodoethynyl)benzene)、そして 2,5-BIEP を用いた(Fig. 1)。



Scheme 1 Preparation of 2,5-BIEP

【結果および考察】MT/Br/*p*BIB(1)、BO/Cl/*p*BIB(2)、MT/Br/DFBIB(3)、MT/Cl/DFBIB(4)、BO/Cl/DFBIB(5)、

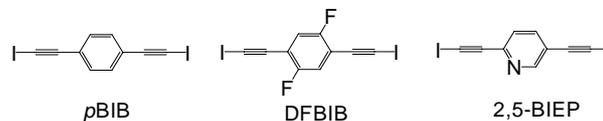


Fig. 1 Molecular structures of neutral molecules

ET/Br/2,5-BIEP(6)の組み合わせについて、

それぞれ新規な有機導体を得ることができ

た(Table 1)。ドナー(D)、アニオン(A)、中性分子(N)の組成比は EDX によって確認した。このうち、3、4については良質な単結晶が得られたので、X線結晶構造解析を行った。

Table 1

	1	2	3	4	5	6
EDX ratio (D:A:N)	3:1:1	4:2:1	4:1:1	4:1:1	4:2:1	2:1:1

3と4は同形である。3、4の結晶構造は、以前得られた $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})^{(2)}$ とは全く異なったものであり、組成は $(\text{MT})_4\text{X}(\text{DFBIB})$ ($\text{X} = \text{Br}(3); \text{Cl}(4)$)という4:1塩であった(Fig. 2)。DFBIB上のヨウ素とアニオンとの距離は、3が3.25、4が3.15で、いずれもヨウ素のvan der Waals半径とアニオンのイオン半径との和より15%近く短く、強いハロゲン相互作用が存在している。その相互作用を介してアニオンと中性分子が1次元鎖を形成している(Fig. 3)。 $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})$ とは異なり、中性分子のベンゼン環はab面に対して約 18° 傾いて配列している。また、アニオン鎖間に相互作用が見られないのも、 $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})$ とは異なる点である。

Fig. 3で定義した鎖間距離は、3では4.84、4では4.85で、これらはいずれも $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})$ に比べて短く、アニオン層の単位面積も減少している。ET塩において、1つのドナーに対応するアニオン層の面積はほぼ決まった範囲($25 \sim 30 \text{ \AA}^2$)に収まることが知られているが、³⁾MT塩3、4ではいずれもこの面積は 24 \AA^2 程度で、これは $(\text{MT})_3\text{ClO}_4(\text{DCE})$ の 21.1 \AA^2 や $(\text{MT})_4[\text{Cu}(\text{NCS})_6]$ の 26.6 \AA^2 と比較的近い値である。ETの場合に比べ値が小さいが、これはMTの分子の垂直方向に対する水素原子の張り出しが小さいため、分子が空間を占める割合が減少したからだと思われる。アニオン層の単位面積が減少したにも関わらず組成比が3:1から4:1へと変わったのは、このような理由のためだと考えられる。ドナー分子は‘face-to-edge’で並んでいるが、型のように2量体同士ではなく、単量体(C)と3量体(A-B-A’)とが互いに直交して配列するめずらしいパターンである(Fig. 4)。ドナー分子の長軸は、 $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})$ ではアニオン層に対して約 50° 傾いていたのに対し、3、4では約 80° 傾いている。

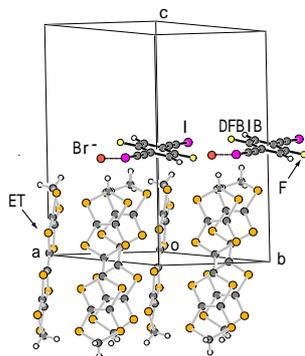


Fig. 2 Crystal packing in 3.

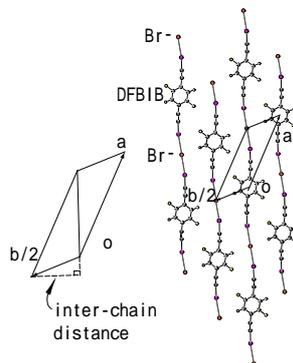


Fig. 3 Anion layer in 3.

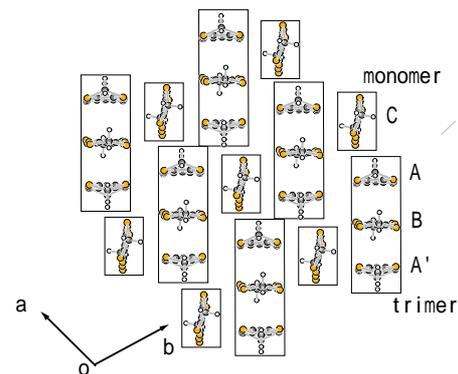


Fig. 4 Donor arrangement in 3 viewed along the longitudinal axis.

電気抵抗のデータを Fig. 5 に示す。 $(\text{ET})_3\text{X}(\text{pBIB})$ や $(\text{ET})_3\text{X}(\text{DFBIB})$ は金属的であったが、対応するMTの4:1塩はすべて半導体的である。3と4はいずれもアレニウスプロットに乗り、室温付近の電気伝導率はそれぞれ $0.3, 0.7 \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーはそれぞれ $0.09, 0.04 \text{ eV}$ である。2、5、6はいずれも金属的挙動を示している。

その他の詳細については、当日に報告する予定である。

- 1) 日本化学会第84回春季年会予稿集、3A3-16
- 2) H. M. Yamamoto et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1034.
- 3) H. M. Yamamoto et al. *Chem.Lett.*, **2000**, 970.

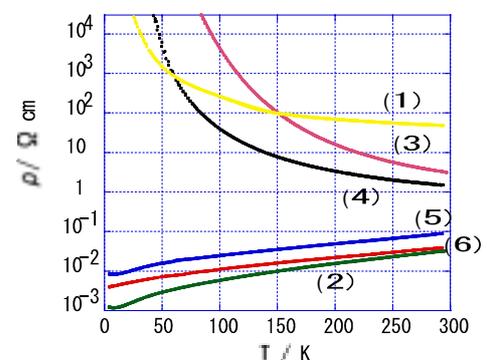


Fig. 5 Electrical resistivity of MT/Br/pBIB(1), BO/Cl/pBIB(2), MT/Br/DFBIB(3), MT/Cl/DFBIB(4), BO/Cl/DFBIB(5) and ET/Br/2,5-BIEP(6).