

プロトン-電子連動系／ジアザフェナレン系

フェナレニルは高度に非局在化したπ共役系と非結合性軌道を持ち、そのアニオン、中性ラジカル、カチオン種は熱力学的に安定である（図 1）。これらの特徴は、フェナレニルが有機導体並びに有機磁性体の構成成分として有用であることを示している。近年、Haddon らの研究グループは、硫黄原子で置換したフェナレニル誘導体を用いた電荷移動錯体や、スピロ共役構造を有するフェナレニルラジカルを合成し、これらがいずれも高い伝導性を示すことを明らかにしている。

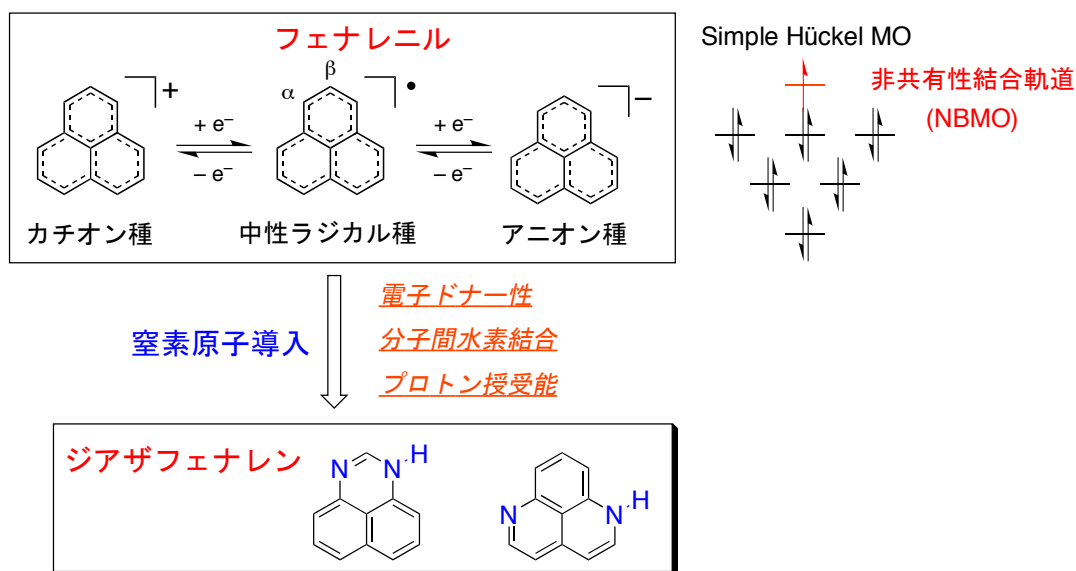


図1. フェナレニルの三つの酸化還元状態及びジアザフェナレンの分子設計

フェナレニルのα位に二つの窒素原子を導入したジアザフェナレン類は、プロトンドナー (NH) 及びアクセプター (N) となる官能基を有しており、これらの窒素原子は高いプロトン授受能を示す。さらに、ジアザフェナレン類はフェナレニルアニオンと等電子構造を有する電子活性な分子である。これらの特徴は、ジアザフェナレニル類が

- 1) 電子ドナー性を有し、アクセプターとの間に電荷移動錯体を形成する
- 2) 分子間に強い水素結合を形成し、高度に集積化したネットワークを構築しうる
- 3) 窒素官能基上でのプロトン移動と、ドナー・アクセプター間の電子移動が同時に起こることにより、プロトン-電子連動系を実現する可能性がある

ことを示している。

本研究では、新たな水素結合型電子ドナー分子として、1,3-及び 1,6-ジアザフェナレン誘導体（図 2）を電子ドナーとして用い、その電荷移動錯体の構造並びにその電子的物性について研究を行っている。

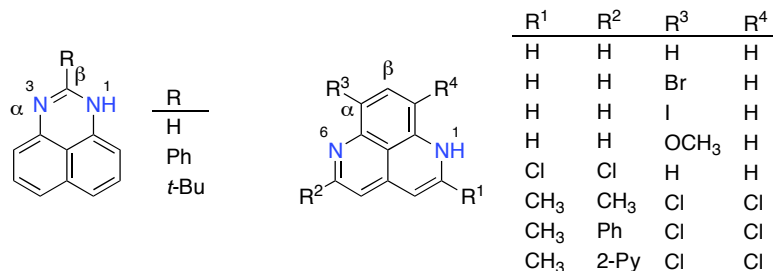


図2. 本研究で用いた1,3-及び1,6-ジアザフェナレン誘導体

これまでに我々は、1,3-及び 1,6-ジアザフェナレン誘導体を用いた TCNQ との電荷移動錯体の合成に成功している。これらの中のいくつかは、電気伝導度測定において  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  程度の高電導性を示す半導体であった [1,2]。さらに我々は、プロトン化したジアザフェナレン類の結晶構造解析も行い、それらがカウターアニオンとの間に水素結合を形成し、多様な集積構造を形成することを明らかにした (図3) [1,3]。

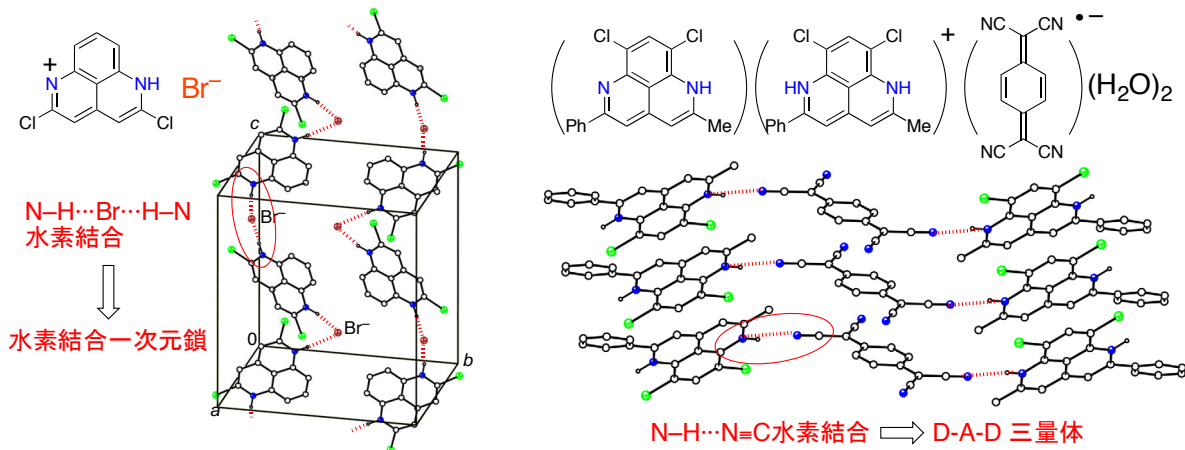


図3. 1,6-ジアザフェナレン誘導体のプロトン化塩の水素結合

#### 参考文献

- 1) Tamaki, K.; Morita, Y.; Toyoda, J.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *38*, 4583.
- 2) Morita, Y.; Murata, T.; Tamaki, K.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 657.
- 3) Murata, T.; Morita, Y.; Tamaki, K.; Nakasuji, K. *J. Low Temp. Phys.* in press.