

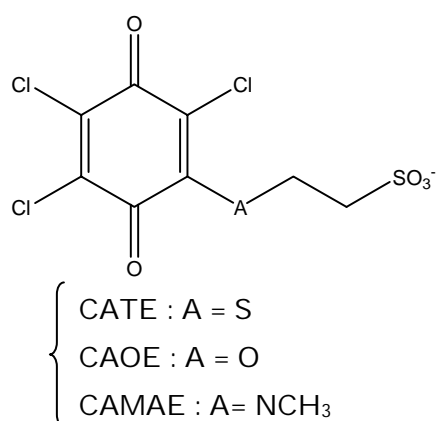
1P017

弱いアクセプター性を有する新しいアニオン($\text{Cl}_3\text{Q} - \text{A} - \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$, $\text{Q} = p\text{-benzoquinone}$, $\text{A} = \text{S}, \text{O}, \text{NCH}_3$)とその電荷移動錯体の開発

(兵庫県立大院物質理) 笹井 貴之, 坪 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一

【序】

弱いアクセプターにアニオンとなるスルホ基を含む置換基を導入し、このアニオンとドナーからなる有機伝導体を得られた場合、ドナーからアクセプターに僅かに電子が移動すれば、その分だけドナー層にホールがドーピングされることが期待できる。そこで今回、私達はクロラニルにアニオンとなりうるスルホ基を含む置換基を導入した新しいアニオン、 $\text{Cl}_3\text{Q} - \text{A} - \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ($\text{Q} = p\text{-benzoquinone}$, $\text{A} = \text{S}, \text{O}, \text{NCH}_3$)を合成し、複分解および電解法によりこれらのTTFおよびBEDT-TTF錯体の作成を行ったので、それらの結晶構造と物性について報告する。



【結果と考察】

クロラニルとメルカプトエタンスルホン酸ナトリウム、イセチオン酸ナトリウム、N-メチルアミノエタンスルホン酸をそれぞれDMF溶媒中、 K_2CO_3 存在下で2時間攪拌することによってアニオンを合成し、 PPh_4Br との塩交換により、表題アニオンを PPh_4 塩として得た。収率はそれぞれ、22.2%、6.5%および24.9%であった。確認はX線構造解析により行った。図1にこれらの PPh_4 塩中のアニオンの構造を示す。その結果、CATEとCAOEは同型構造であったが、 $\text{CSC} = 105.19^\circ$ に対し $\text{COC} = 121.17^\circ$ と結合角に違いがあった。

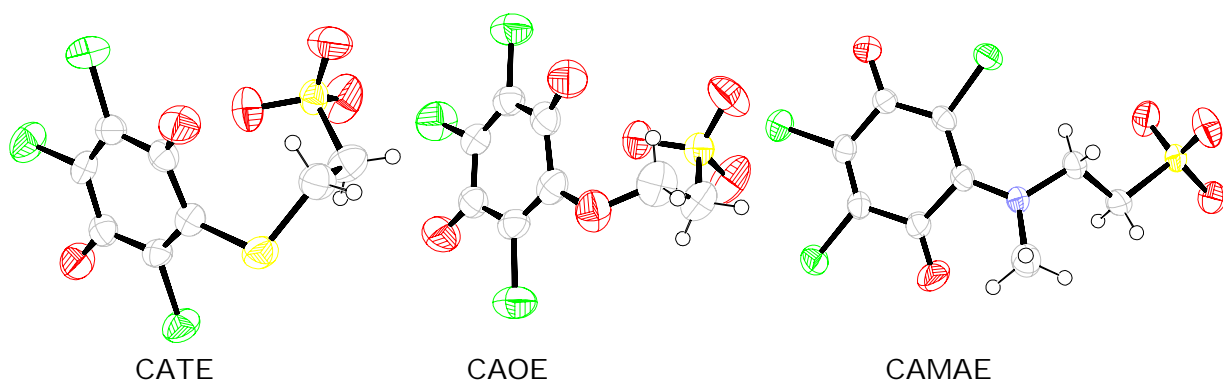


図1 . $\text{PPh}_4 \cdot \text{Cl}_3\text{Q} - \text{A} - \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ($\text{Q} = p\text{-benzoquinone}$, $\text{A} = \text{S}, \text{O}, \text{NCH}_3$)中のアニオンの結晶構造

CV法により、これらのアニオンの PPh_4 塩の還元電位の測定を行った。その結果を表1に示す。すべてのアニオンの原料であるクロラニルより低い電位を示し、CATE、CAOE、CAMAEの順に電位が低くなり、アクセプター性が弱くなっていることがわかった。

表 1 . アニオンの PPh₄ 塩の還元電位

Compound	E ₁
クロラニル	- 0.13 V
CATE	- 0.23 V
CAOE	- 0.26 V
CAMAE	- 0.36 V

V vs saturated calomel electrode (SCE) in CH₃CN with 0.1M Bu₄NClO₄,
Pt electrode, at room temperature, under nitrogen, scan range 50 mVs⁻¹

これらの PPh₄ 塩とアニオンと(TTF)₃(BF₄)₂ との複分解により TTF 錯体の作製を行った。CAMAE については黒色板状結晶が得られたので、X 線構造解析を行った。図 2 にその結晶構造を示す。

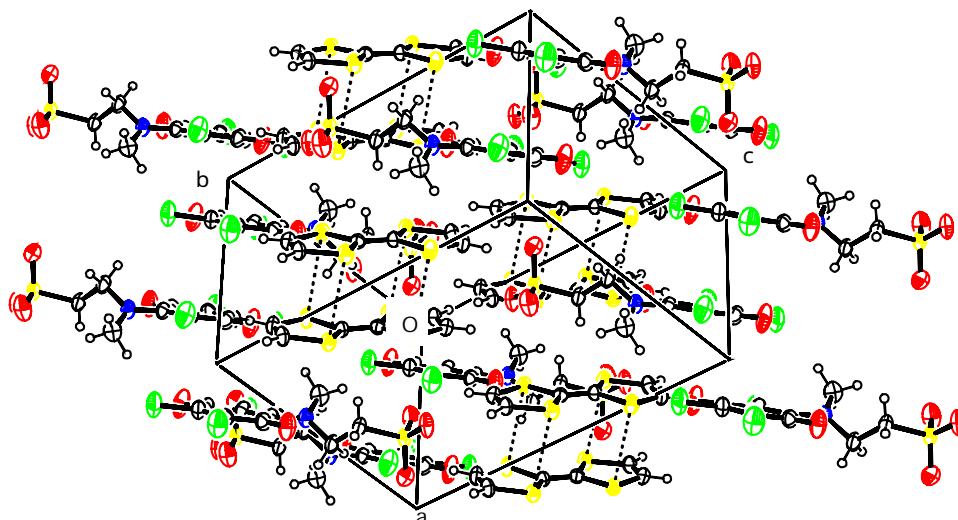


図 2 . TTF-CAMAE の結晶構造

TTF 間に短距離 S...S 接触(3.411, 3.430)があり、face-to-face のダイマーを形成していた。ダイマー間に接触は無く、実際伝導度を測定したところ、10⁻⁶ S/cm 以下の絶縁体であった。アニオンは *a* 軸方向に 1 次的にスタックしており(図 3 (a))、クロラニル平面間距離は、*d*1 = 3.290、*d*2 = 3.584 で、*d*1 は Cl...Cl の van der waals 半径の合計(3.60)より 0.31 短かった(図 3 (b))。これらの PPh₄ 塩を電解質として BEDT-TTF と電解を行ったところ黒色微結晶が得られた。これらの物性は当日報告する。

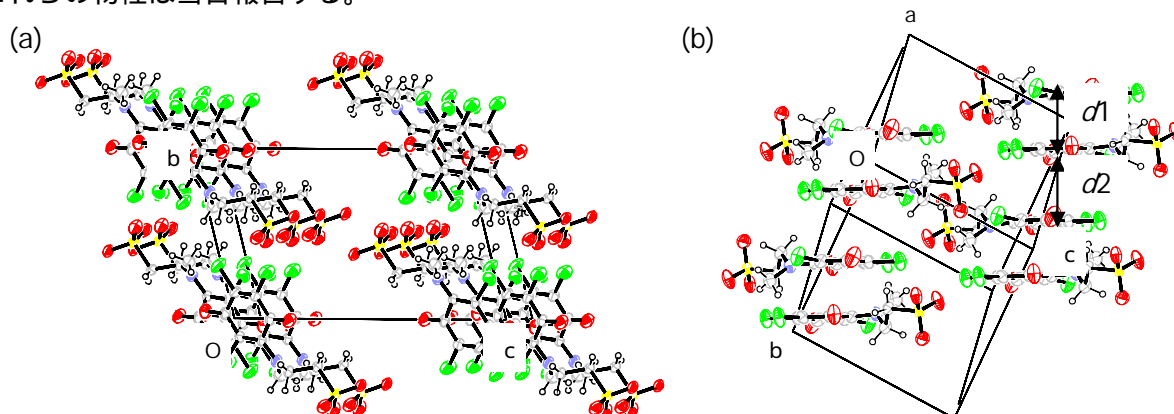


図 3 . TTF-CAMAE 中のアニオンの 1 次元スタック