

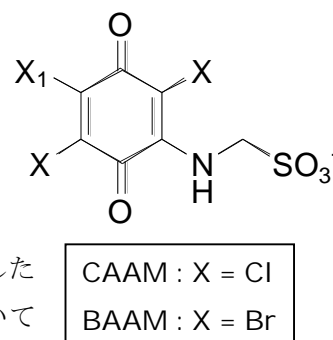
3P019

弱いアクセプターアニオン(Br₃Q-NHCH₂SO₃⁻, Q = *p*-benzoquinone)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置換基を導入しそれを対イオンとする電荷移動錯体が得られ、ドナーからアクセプター部分へ僅かに電子が移動した場合、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。我々はこれまでに幾つかのアクセプターアニオンを用いた電荷移動錯体の合成に成功している。そこで今回は、一昨年に報告した CAAM [1]のブロモ類似体である BAAM の合成に成功したので、その PPh₄ 塩の構造と性質及び BEDT-TTF 塩の構造について CAAM と比較して報告する。



【結果・考察】

表題アニオンは、ブロマニルとアミノメタンスルホン酸を DMF 中、K₂CO₃ 存在下で 2 時間攪拌することで合成し、PPh₄Br との塩交換により、PPh₄ 塩として得た。収率は 19.3% だった。FAB-Mass スペクトルでは、表題アニオンのピークの他に 1 個の Br 原子が Cl 原子に置き換わった分子のピークが見られた。X 線回折測定の結果、X₁ は Br : Cl = 54 : 46 でディスオーダーしていることがわかった。この Br から Cl への交換は、中和に用いた塩酸によって起こっていると考えられる。図 1 に PPh₄ 塩中のアニオン構造を示す。

CV 法によりアニオンの PPh₄ 塩の還元電位測定を行った。その結果を表 1 に示す。BAAM の還元電位は Cl 類似体より +0.03V 低く、それより僅かに弱いアクセプターであることがわかった。

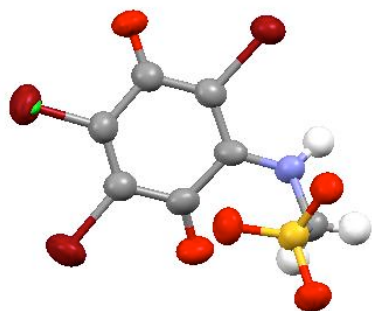


図 1. PPh₄ 塩中での BAAM の結晶構造

Compound	E ₁
ブロマニル	-0.12 V
BAAM	-0.45 V
CAAM	-0.42 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

表 1. アニオンの PPh₄ 塩の還元電位

このアニオンの BEDT-TTF との錯体は H 型セルを用いた定電流法で作製した。溶媒として DCE を用いて行ったところ、黒色板状結晶が陽極側で得られた。X 線回折測定の結果、この BEDT-TTF 塩の構造が明らかになった。図 2 にその構造と結晶学データを示す。CAAM でこの塩と同型構造である錯体はまだ報告されていない。図に見られるように結晶中ではドナー層とアニオン層が交互に並んだ分離積層型で配列していた。

Triclinic

$P\bar{1}$

$a = 11.7946(11) \text{ \AA}$

$b = 12.5555(7) \text{ \AA}$

$c = 19.0662(16) \text{ \AA}$

$\alpha = 82.673(3)^\circ$

$\beta = 80.1669(16)^\circ$

$\gamma = 63.5867(7)^\circ$

$V = 2487.3(3)$

$Z = 2$

$R_1 = 0.079$

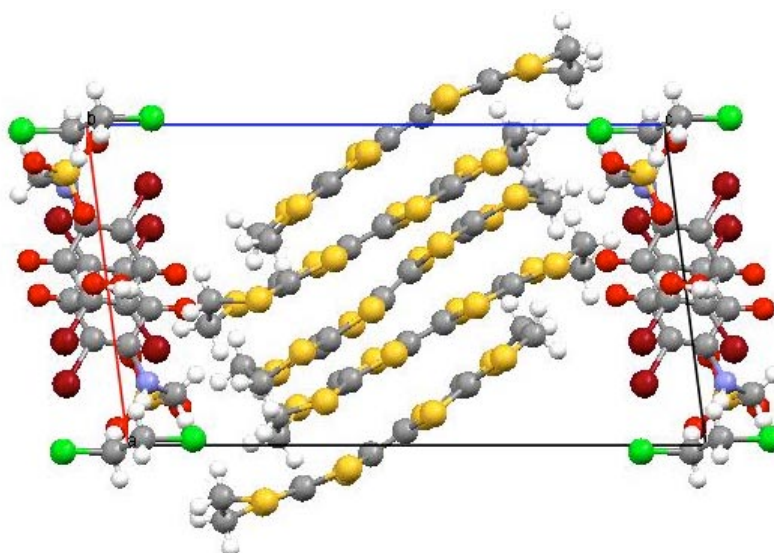


図 2. (BEDT-TTF)₅(BAAM)₂ · DCE · H₂O の結晶構造と結晶学データ

図 3 (a)に見られるようにアニオン層では、アニオンがダイマーを形成しており、アニオンダイマーと水分子が b 軸方向に交互に配列していた。そして、スルホ基に囲まれた空間を埋めるような位置に DCE 分子が見られた。アクセプター部位とドナーの π 共役系との間には接触がなかった。X₁ は PPh₄ 塩と同様、Br : Cl = 46 : 54 でディスオーダーしていた。

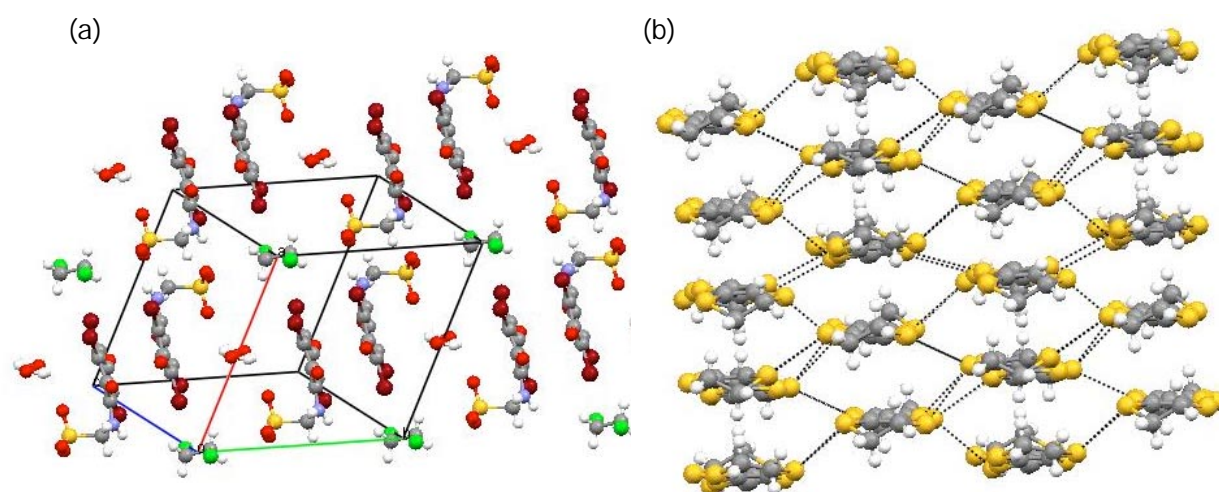


図 3. (a)アニオン層の構造(b)ドナー層の構造

ドナーは基本的には β -配列をとっているが、 β -(ET)₂PF₆ と同様、スタック内において分子長軸が平行にならないようにずれている部分がある。このためカラム内には短距離 S...S 接触は見られなかったがカラム間には幾つかの接触が見られた。結晶学的に独立な BEDT-TTF 3 分子の電荷を結合距離から計算したところ、それぞれ約 +0.2、+0.3、+0.6 であり、電荷分離の存在が示唆された。物性測定の結果は当日報告する。

現在、中和に HBr を用いたアニオンの作製とそのアニオンを用いた BEDT-TTF や TMTSF との電解結晶育成を行っているので、その結果も当日報告する。