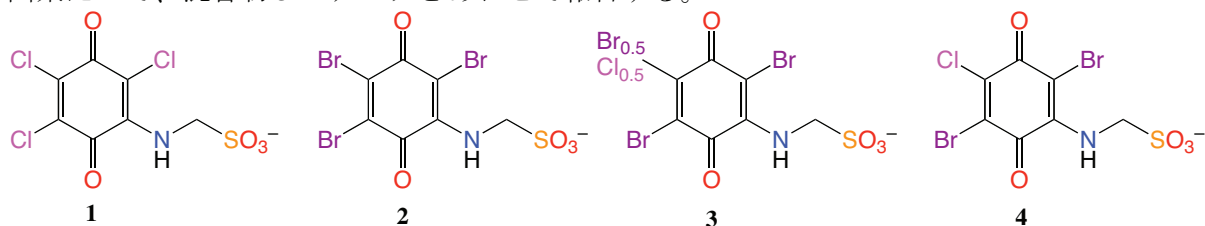


## 2P052 弱いアニオニックアクセプター ( $\text{Br}_2\text{XQ-NHCH}_2\text{SO}_3^-$ , $\text{Q} = p\text{-benzoquinone}$ , $\text{X} = \text{Br}$ or $\text{Cl}$ ) とその電荷移動塩の構造と物性 (兵庫県立大院物質理) 坪広樹, ○笹井貴之, 山田順一, 中辻慎一

私達はこれまで、弱いアクセプターのスルホ誘導体を作製し、それを対アニオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発を行ってきた。弱いアクセプター部はドナーとの相互作用によって $-\delta$  [ $\delta \ll 1$ ]の価数を持つ可能性があり、スルホ基は-1 価の価数を持つために、全体で $-(1+\delta)$ の価数を持つことになる。私達はこの $\delta$ 分だけドナー層にホールがドーピングされたホールドープ型有機伝導体を得られることを期待している。この目的に従い、 $\text{Cl}_3\text{Q-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**1**)を作成し、2種類のET塩を得ることが出来た<sup>1</sup>。しかし、ホールドープ効果は観測されなかった。さて、今年の分子科学討論会に於いて、 $\text{Br}_3\text{Q-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**2**)の合成過程で、中和に使用したHClのClが $-\text{NHCH}_2\text{SO}_3$ 基の対角側のBrと交換反応を起こし、 $\text{Br}_3\text{Q-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**2**)と $\text{Br}_2\text{ClQ-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**4**)の約1:1の混合物(**3**)が得られてしまうということを報告し、さらに電解法によりこれらのET塩を作成することが出来たので報告した。これらは**1**から得られた塩とは異なった構造であった。今回は、 $\text{Br}_3\text{Q-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**2**)と $\text{Br}_2\text{ClQ-NHCH}_2\text{SO}_3^-$  (**4**)を合成することが出来、電解法により同型のET錯体2種を得ることが出来たので、混合物**3**のデータとあわせて報告する。



ブロマニルと2-アミノメタンスルホン酸をDMF中 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 存在下室温で2時間攪拌することによりスルホン酸H2を合成した。このDMF溶液に水を加え、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を酸で中和するとき、HClを使うとBrとClがだいたい1対1の混合物**3**が得られることは、今年の分子科学討論会で報告した。今回は酸にHBrを用いることにより**2**を、酸にHClを用い、さらに水の代わりに飽和食塩水を用いることにより**4**を得ることが出来た。続いて、どちらのアニオンとも $\text{PPh}_4\text{Br}$ と塩交換を行い、 $\text{PPh}_4$ 塩として得た。確認はFAB-MassスペクトルおよびX線構造解析により行った。

$\text{PPh}_4\text{2}$ ,  $\text{PPh}_4\text{3}$ ,  $\text{PPh}_4\text{4}$ の還元電位をCyclic Voltammetryにより測定した。第一還元電位(vs. SCE, in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )はそれぞれ、-0.45, -0.45, -0.46 Vと同じぐらいの値を示し、 $\text{PPh}_4\text{1}$  (-0.42 V)よりも僅かに低く、クロラニル (-0.13 V)やブロマニル (-0.12 V)よりも0.32-4 Vも低く、弱いアクセプターであることがわかった。

ETと $\text{PPh}_4\text{3}$ との定電流電解では、溶媒にDichloromethane (DCE)を用いた場合はブロック状の $\beta\text{-(ET)}_5\text{(3)}_2\cdot\text{DCE}\cdot\text{H}_2\text{O}$ が得られ、 $\text{PhCl}+10\%\text{CH}_3\text{OH}$ を用いた場合は板状の $\lambda\text{-(ET)}_2\text{(3)}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ が得られることを昨年報告した。今回、同条件の電解によって $\text{PPh}_4\text{2}$ ではそれぞれ同型の $\beta\text{-(ET)}_5\text{(2)}_2\cdot\text{DCE}\cdot\text{H}_2\text{O}$ および $\lambda\text{-(ET)}_2\text{(2)}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ が得られたことがX線構造解析により判った。 $\text{PPh}_4\text{4}$ では、DCEを用いた電解法ではX線構造解析によりほぼ同型の $\beta\text{-(ET)}_5\text{(4)}_2\cdot\text{DCE}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ が得られたことは判ったが、 $\text{PhCl}+10\%\text{CH}_3\text{OH}$ を用いた電解法では良質な結晶が得られず、

構造決定には至っていないが、格子定数は $\lambda$ -塩と同じであることが確認できた。構造はほぼ同じであるため、ここでは代表として、 $\beta$ -(ET)<sub>5</sub>(2)<sub>2</sub>·DCE·H<sub>2</sub>O の結晶構造( $R = 0.065$ )を図 1 に、 $\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>(2)·CH<sub>3</sub>OH の結晶構造( $R = 0.066$ )を図 2 に示した。

$\beta$ -(ET)<sub>5</sub>(2)<sub>2</sub>·DCE·H<sub>2</sub>O (図 1)では、ドナーシートと、アニオンと結晶溶媒である DCE と水からなるアニオンシートが、 $c$  軸に沿って交互に並んでいた。ドナーは 2.5 分子が独立で、基本的には $\beta$ -配列であるが、分子長軸同士が平行ではなくいくらかずれてスタックし、それらが **side-by-side** にも相互作用して 2 次元伝導シートを形成していた。アニオンシートでは、アニオンは **face-to-face** のダイマーを組んでいて、その面間距離は 3.59 Å であった。さて、結合距離から ET の価数を計算すると、電荷分離があり、A はほぼカチオン、B はほぼ中性で、C はその間の値を取っていた。また、アニオンの Cl の割合が増えると、電荷分離の様子は変わった。詳細は当日報告する。表 1 にはこれらの塩の室温付近の電気抵抗率と活性化エネルギーを示した。3 種類の塩とも半導体であり、電荷分離の様子が異なるにもかかわらず、伝導性に顕著な差は表れなかった。

$\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>(2)·CH<sub>3</sub>OH (図 2)では、ドナー層と、アニオンと結晶溶媒であるメタノールからなる層が、 $c$  軸に沿って交互に並んでいた。ドナーは 2 分子が独立で、 $\lambda$ -配列の 2 次元伝導層を形成していた。アニオン層では、アニオンは **face-to-face** のダイマーを組んでいて、その面間距離は 3.65 Å であった。さて、結合距離から ET の価数を計算すると、A と B はそれぞれ +0.6, +0.4 価であり、電荷分離は起こしてなさそうであった。表 1 にはこれらの塩の電気抵抗率と活性化エネルギーを示した。 $\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>(4)·CH<sub>3</sub>OH についてはこれから測定する。2 種類の塩は半導体であり、Cl の割合が変わっても、伝導性に顕著な差は表れなかった。

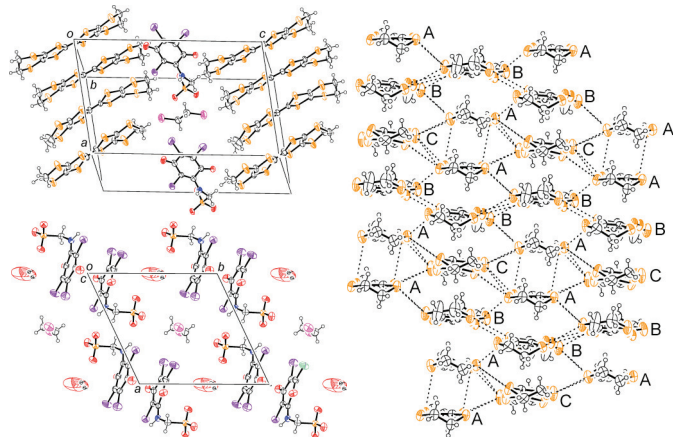


図 1.  $\beta$ -(ET)<sub>5</sub>(2)<sub>2</sub>·DCE·H<sub>2</sub>O の結晶構造(左上)、ドナー配列(右)とアニオンシートの構造(左下)

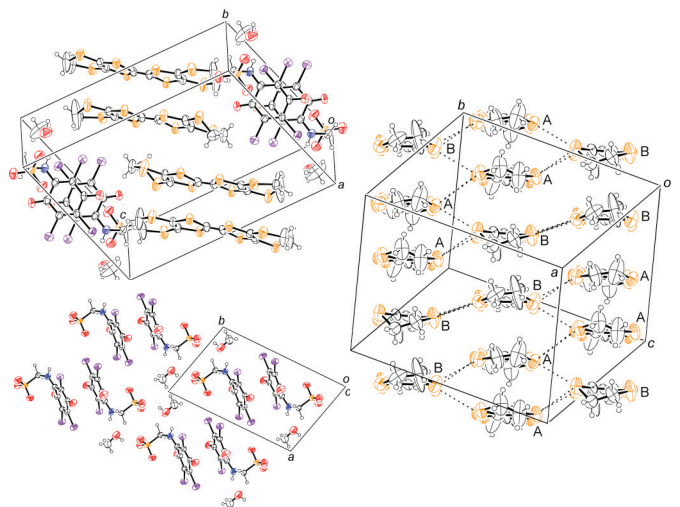


図 2.  $\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>(2)·CH<sub>3</sub>OH の結晶構造(左上)、ドナー配列(右)とアニオンシートの構造(左下)

表1. 室温電気抵抗率と活性化エネルギー

	$\beta$ -塩		$\lambda$ -塩	
	電気抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	活性化エネルギー (eV)	電気抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	活性化エネルギー (eV)
2 (Br)	3.2	0.064	6.7	0.23
3 (BrCl)	1.4	0.076	3.6	0.13
4 (Cl)	2.8	0.084		