

3P033 新しいアニオン性アクセプター *N,N'*-disulfo-1,4-benzoquinone diimine とその BEDT-TTF 塩の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) ○ 坂広樹, 山田順一, 中辻慎一

私達はこれまで弱いアクセプター性を有する置換基とアニオンとなる置換基-SO₃⁻を合わせ持つ分子を数種類作製し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発に成功している。¹⁻³ このようなアニオンはそのアクセプター部が電荷(*x*)を僅か (<< 1) に受け取る可能性があるため、錯体中ではアニオン全体で -1-*x* の電荷を持つ可能性があり、この *x* 分だけドナー層へのパーシャルホールドーピングが期待できる。しかし、今までに開発したアニオンはアクセプター性が弱いせいか、それらの有機伝導塩では明らかなドーピング効果は観測されなかった。今回はアクセプター性がより強いと考えられる新しいアニオン、*N,N'*-Disulfoquinodiimine(dsqi)の開発に成功し、また電解法により BEDT-TTF 塩を得ることができたので報告する。

まず *p*-Phenylenediamine と SO₃-Pyridine 錯体とを氷水中で 2 時間反応することにより *N,N'*-disulfo-*p*-diaminobenzene(H₂pds) を合成し、PPh₄Br との塩交換により PPh₄ 塩として得た(収率 24%)。確認は X 線構造解析により行った (*R* = 0.066, 図 1)。スルホ基は同じ方向を向いたシス配座であった。続いてこの (PPh₄)₂pds を酢酸鉛(IV)によって酸化することにより (PPh₄)₂dsqi を得た(収率 61%)。確認は X 線構造解析および FAB-Mass スペクトルにて行った。再結晶を行うと、黄色ブロック晶が主に得られた (*R* = 0.051, 図 2)。C-N, C-C 結合距離(図 2)より、6員環はキノン構造になっていることが判った。また、分子の真中に対称中心が存在し、このためスルホ基は別の方向を向いていて、トランス配座を取っていた。しかし、再結晶によってこの黄色ブロックのみが選択的に得られることは稀で、普通は別の形や色の結晶が混ざっている。得られたすべての結晶について FAB-Mass スペクトル測定を行い、どれも dsqi であることを確認した。さらに X 線構造解析が可能なものについては構造解析を行った。わずかに得られた茶色の針状晶を除きすべてスルホ基はトランス配座であった。茶色針状晶では分子は激しく disorder していたが、スルホ基は同方向を向いているため、シス配座であることが判った。

PhCN 中で Cyclic Voltammetry 測定を行ったところ、+0.14 V vs. Ag/AgCl であり、ク

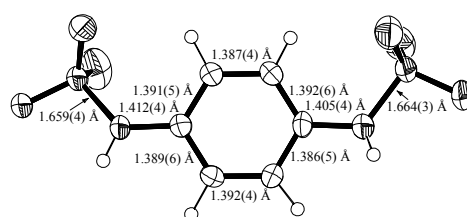
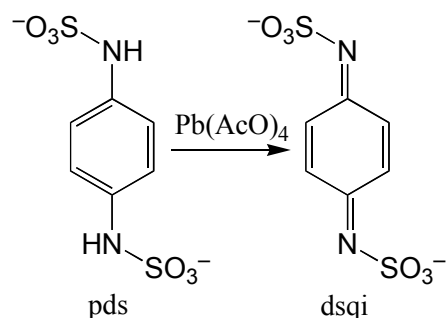


図 1 (PPh₄)₂pds·DCE 中の pds

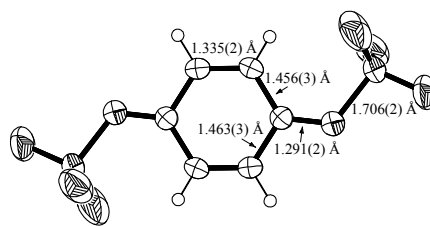


図 2 (PPh₄)₂dsqi 中の dsqi

ロラニル (-0.29V) よりも 0.3 V も高い値を示した。
dsqi は今までに私たちが開発したアクセプター性を有するアニオンの中では最も高いアクセプター性を示すことが判った。

BEDT-TTF と電解を行ったところ、Pyridine、PhCl+10%CH₃CN、PhCl+CH₂Cl₂、および CH₂Cl₂などを溶媒として用いたとき、ごく細い黒色針状晶が得られた。このうち、PhCl+10%CH₃CN から得られた結晶 (1.0 × 0.01 × 0.005 mm³) について構造解析を行ったところ、 $R = 17.7\%$ と予備的ではあるが、その構造が明らかになった。組成は(ET)₄dsqi · 4H₂O (1)と決まった。ET 分子は半分が2つと1分子の計2分子が独立であり、ジアニオンの半分と水2分子が独立であった。結晶構造を図3、ドナー分子配列を図4、アニオン層の構造を図5に示す。ドナーはβ-(ET)₂PF₆ 塩と同様、分子長軸方向が平行からずれたスタック構造を取っていた(図4)。なお、構造解析の精度が悪く結合距離がわからないため、含まれているアニオンは dsqi ではなくて pds である可能性も否定できない。

この塩の電気抵抗率測定を行った結果、電気抵抗率(室温) 6.2 Ω·cm、活性化エネルギー 0.079 eV の半導体であった。磁化率の測定を行った。その結果を図5に示す。0.5-1.3 × 10⁻⁴ emu/mol と比較的大きな磁化率が観測され、2次元ハイゼンベルグモデルにフィットすることができ(図5の実線)、スピン濃度は68%、 J は-89 Kであった。この観測されたスピンはドナー層にいるのか、dsqi 上にいるのかを確認するためには、構造解析の精密化が必要であり、さらに大きな結晶の作成に取り組んでいる。

1. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *Solid State Commun.*, **144**, 144 (2007).
2. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *CrystEngComm*, **11**, 2588 (2009).
3. H. Akutsu, T. Sasai, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *Physica B*, **405**, S2 (2010).

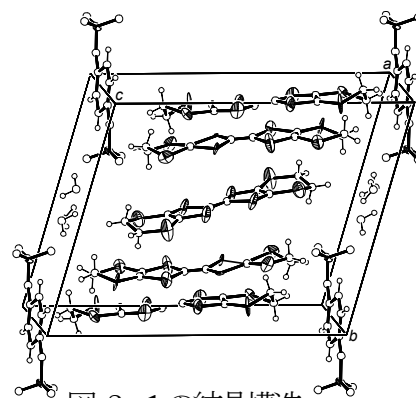


図3 1の結晶構造

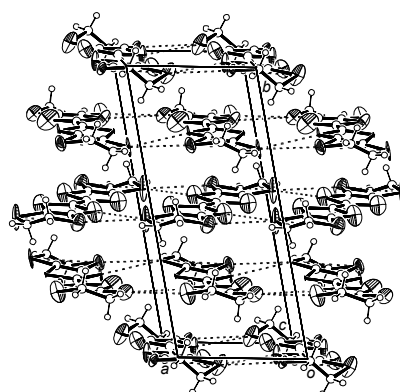


図4 1のドナー配列

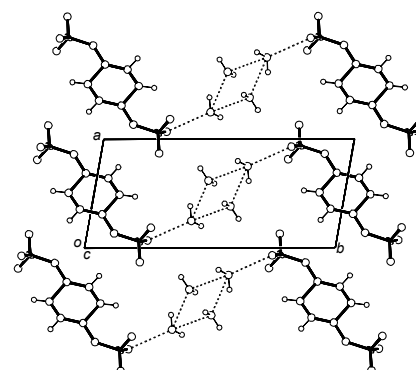


図5 1のアニオン層の構造

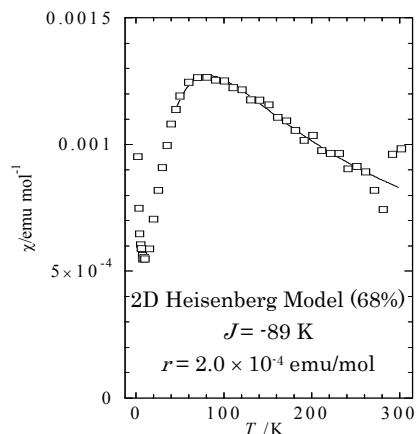


図6 1の磁化率