

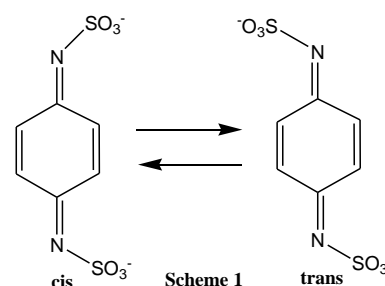
2P034

アニオン性アクセプター *N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinone-diimine への置換基の導入とそのアニオンの電荷移動塩の開発

(兵庫県立大院・物質理) ○瀧川 雄輝, 坪 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一

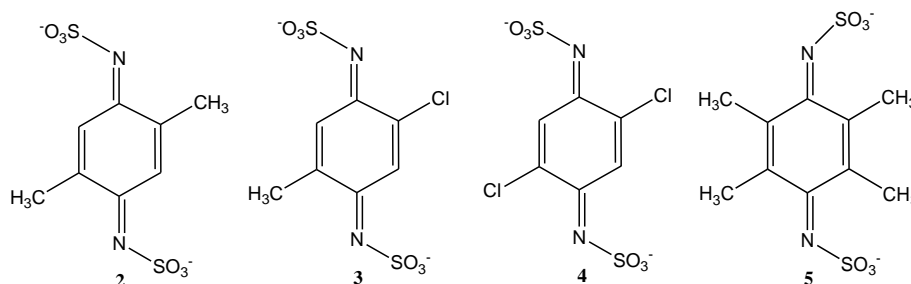
【序】当研究室ではこれまでアクセプター性を有するアニオンを作成し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発を行ってきた。このようなアニオンは錯体中でそのアクセプター部がドナーから電荷(x)を僅か($x \ll 1$)に受け取り、アニオン全体で $-(1-x)$ の電荷を持つ可能性があり、この x 分だけドナー層へのパーシャルホールドーピングが期待できる。

代表的なアクセプター分子として過去にヒューニツヒらによって合成されたDCNQI(*N,N'*-dicyano quinine diimine)があり、これは強力なアクセプター性を持ち、各種ドナーと伝導性錯体を形成することが知られている。そこで昨年の分子科学討論会において私達はこのDCNQIのシアノ基部分をスルホ基に置き換えたアクセプター性の比較的強いアニオン性アクセプター *N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinone diimine (**1**) およびそのBEDT-TTF 錯体について報告した。しかし、このBEDT-TTF 塩の電解結晶作成を再現することが今のところ出来ず、また、得られた結晶は非常に細かったため、構造解析の精密化や詳細な物性測定が出来ず、ホールドーピング効果の有無については未だはっきりしていない。



私達はこの原因を cis/trans 異性化のためと仮定した (Scheme 1)。よってこの **1** の 2 位と 5 位にメチル基やクロロ基等の置換基を導入することで cis/trans 異性化を防ぐことを目的とし、さらにもう 1 つの目的として導入する置換基を選択することでアクセプター性を制

御することも考えた。電子供与基を入れればアクセプター性は低下し、電子求引基を入れればアクセプター



性が向上すると考えられる。今回は 2,5-dimethyl (**2**), 2-chloro-5-methyl (**3**), 2,5-dichloro (**4**) および 2,3,5,6-tetramethyl 誘導体 (**5**) の作成に成功したので報告する。

【実験と結果】 2,5-dimethyl-, 2-chloro-5-methyl-, 2,5-dichloro- および 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine を SO_3 -Pyridine 錯体と氷水中で数時間反応し、続いて PPh_4Br と塩交換することにより、それぞれ 2,5-dimethyl-, 2-chloro-5-methyl-, 2,5-dichloro- および 2,3,5,6-tetramethyl-

-*N,N'*-disulfo-1,4-phenylenediamine をそれぞれ PPh_4 塩として得た (収率はそれぞれ 14, 25, 36, 14%)。続いて塩化メチレン中で酢酸鉛(IV)を用いて酸化することにより **2**、**3**、**4**、**5** を得た (収率はそれぞれ 57, 30, 43, 54%)。確認は Mass スペクトルにより行った。

サイクリックボルタンメトリー法により測定したジアニオン、**2**、**3**、**4**、**5** の第一還元電位の値はそれぞれ 0.34 V、0.46 V、0.64 V、0.11 V vs. SCE であり、置換基によってアクセプター性が制御出来た事が分かる。しかし CV の再現性は良くなかった。詳しい事に関しては後に述べる。この4つの塩を再結晶する際、富溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にエーテルを用いて再結晶させたが、ジアニオン **2**、**3**、**4** に関してはアクセプター性が強いほど不安定性が増していき、この内 **2** と **3** の単結晶は得ることが出来たのだが、一番アクセプター性の強い $(\text{PPh}_4)_2$ **4** 塩は再結晶中に色が黄色から褐色に変わって分解が起こるほど不安定で、今のところ単結晶を得ることが出来ていない。アクセプター性のずっと弱い **5** はしかし、**3** と同程度の安定性であった。

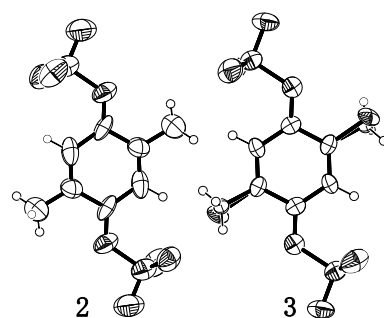


図1. PPh_4 塩中の **2**、**3** の構造 (**3** では Cl^- と CH_3^- が disorder している)

次に X線構造解析によって得られた PPh_4 塩の構造を示す。 $(\text{PPh}_4)_2$ **2** および $(\text{PPh}_4)_2$ **3** から得られた構造はどちらも trans 体であり、R 値はそれぞれ 8.3 および 10.4%であった。図1に **2** および **3** の分子構造を示す。 $(\text{PPh}_4)_2$ **3** の構造に関してはクロロ基とメチル基が disorder していた(図1右)。このためR値が高いと考えられる。

次に $(\text{PPh}_4)_2$ **5** と酸化する前の 2,3,5,6-tetramethyl-*N,N'*-disulfo-1,4-phenylenediamine の PPh_4 塩 (**5'**) の分子構造を図2左に示した。**5'** ではスルホ基はメチル基との立体障害を避けるように、ベンゼン環平面の上下に突き出すような配座であった。**5** は cis 型であった。スルホ基はキノン骨格の上側に突き出しており、メチル基はその逆側に突き出すようにして、立体障害を避ける様にキノン骨格全体が湾曲していた。この立体反発の影響はキノン骨格が電子を受け取っても残ると考えられる。このためアクセプター性は低く、また低い割にはそれほど安定でなかったと考えられる。

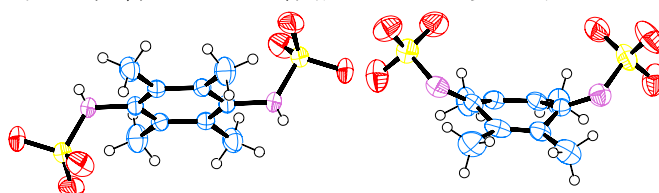


図2 PPh_4 塩中の **5'**、**5** の構造(左図が **5'**、右図が **5**)

2 と BEDT-TTF との電解合成により得られた粉末についてペレットを作成して伝導度測定を行ったところ、活性化エネルギー 0.47 meV, $\sigma_{rt} = 0.074$ (Scm⁻¹) の半導体であった。**1** に対して BEDT-TTF と **2**、**3** との錯形成能を比較すると良くなっており、黒色の板状、針状、粉末状の結晶が得られたが、いずれも細かな結晶で今のところは構造解析を行うに至っていない。**5** と各種ドナー分子との電解結晶育成は現在進行中である。