

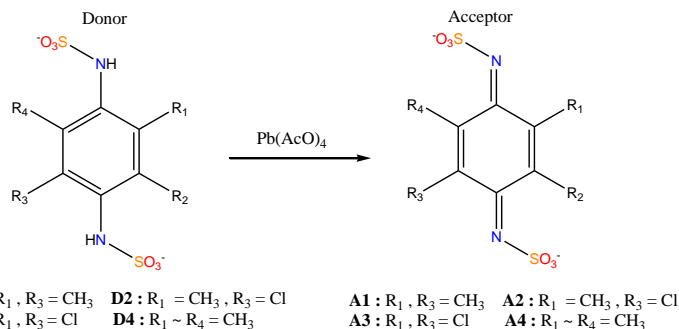
2C03

アニオニックドナー *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine
 およびアクセプター *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine
 (X, Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) とその電荷移動塩の構造と物性
 (兵庫県立大院・物質理) 瀧川 雄輝, 坪 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一

Structures and Properties of anionic donors *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine, acceptors *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine (X,Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) and their charge-transfer salts (Univ. of Hyogo) TAKIGAWA, Yuki; AKUTSU, Hiroki; YAMADA, Jun-ichi; NAKATSUJI, Shin'ichi

【序】私達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そのアクセプター部が電荷(x)を僅か ($x \ll 1$) に受け取り、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ブが期待できる。同様にドナー性を有する場合は、電荷(x)を僅か ($x \ll 1$) に押し出し、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電子ドーブが期待できる。

以前に合成した、*N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinonediimine (dsqi) は不安定であったため[1]、私達はメチル基やクロロ基を導入した、強いアクセプター性を有するアニオン *N,N'*-Disulfo-2,5-dimethyl-(A1), 2-chloro-5-methyl-(A2), 2,5-dichloro-(A3) および 2,3,5,6-tetramethyl-(A4) 1,4-benzoquinonediimine を合成し、昨年分子科学討論会で報告した。今回は A1~A3 の BEDT-TTF 塩の構造解析とその物性について報告する。さらに、これらのアクセプターは右のような酸化反応によって得られるが、この前駆体であるフェニレンジアミン誘導体 (D1~D4) は逆に強いドナー性を示したため、電子ドーブ効果を期待し BEDT-TTF との電解を行った。その結果もあわせて報告する。



【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 SO₃-Pyridine 錯体と氷水中で数時間反応し、続いて PPh₄Br と塩交換することにより、前駆体として上述した D1~D4 の PPh₄ 塩がそれぞれ得られた (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 A1~A4 が得られた (収率はそれぞれ 57, 30, 43, 54%)。塩化メチレンとエーテルを用いて再結晶した。ジアニオン A1~A3 に関してはアクセプター性が強いほど不安定になる傾向があった。

次にサイクリックボルタメトリー測定を行った。ジアニオン A1~A4 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 であった。特に、A3 に関しては DDQ よりも強いアクセプター性を示しており、置換基によってアクセプター性が制御されている事が分かる。しかし CV の再現性は良くなかった。

doner	anion	solvent (20ml)	shape	complex
BEDT-TTF	A1	CH ₂ Cl ₂	platelet	C1
BEDT-TTF	A2	CH ₂ Cl ₂	platelet	C2
BEDT-TTF	A2	PhCl+10%CH ₃ CN	block	C3
BEDT-TTF	A3	CH ₂ Cl ₂	platelet	C4
BEDT-TTF	A4	PhCl+10%CH ₃ CN	chip	C5
BEDT-TTF	D1	CH ₂ Cl ₂	platelet	C6
BEDT-TTF	D1	PhCl+10%CH ₃ CN	platelet	C7
BEDT-TTF	D2	CH ₂ Cl ₂	powder	C8

表1 アニオニックアクセプター (A1~A4)、ドナー (D1, D2) と BEDT-TTF との定電流電解の結果

ジアニオン **D1**~**D4** の第一酸化電位の値はそれぞれ +0.45 V, +0.65 V, +0.82 V, +0.87 V vs. SCE であった。特に、**D1** に関しては BEDT-TTF (+0.52 V vs. SCE) よりも高いドナー性を持つことが分かった。

H型セルを用いて行ったBEDT-TTFとの定電流電解の結果を表1に示す。**A4** に関しては微量の結晶を得ることが出来たが、結晶の質が悪く、現時点では構造解析が行えていない。**D2** に関しても、粉末状の結晶は得られたが構造解析を行うに到っていない。今回、**C6**と**C2**の結晶について構造解析を行ったところ、予備的ではあるがその構造が明らかになった。組成はそれぞれ (BEDT-TTF)₄**D1** と (BEDT-TTF)₄**A2** であった。

結晶学データ: (BEDT-TTF)₄**A2** *C2/m*, *a* = 11.783(14), *b* = 35.49(4), *c* = 4.193(5) Å, β = 99.99(4)°, *V* = 1727(4) Å³, *Z* = 2, *R* = 0.156。(BEDT-TTF)₄**D1** *P* $\bar{1}$, *a* = 6.741(3), *b* = 15.396, *c* = 18.573(9) Å, α = 80.25(2), β = 79.41(3), γ = 79.87(3)°, *V* = 1846.3(15) Å³, *Z* = 1, *R* = 0.197。

(BEDT-TTF)₄**A2** 内の**A2**は、複雑にdisorderした構造をとっている事が分かり、詳細については当日報告する。BEDT-TTF層では、ドナーは2回軸上に乗っていて半分が独立であった。一見 β'' -配列だが、uniform stackを形成していた(図1)。(BEDT-TTF)₄**D1** 内の**D1**は、ベンゼン環の中心に対称中心が位置ことによるCH₃基とCl基のPositional Disorderに加え、Translational Disorderもあり、詳細は当日報告する。ドナー配列に関しては、以前に報告された (BEDT-TTF)₄dsqi·4H₂O と同じ δ -配列、つまり δ のように、分子長軸方向がずれたスタック構造を取っていた(図2)。

BEDT-TTF 塩の電気抵抗率測定を行った。**C2**は図1から良導体であると思われたが、得られた**C3**は ρ_{RT} = 7.69 Ω·cm, *E_a* = 0.226 eV の半導体挙動を示した。今後**C2**の結晶もあわせて再度測定する予定である。(BEDT-TTF)₄**A3**(**C4**)については、前回、130Kでサンプルが壊れるまでは金属的であることを報告した。今回、別の試料を用い、低温(4.2K)まで金属挙動を示すことが分かった(図3)。そして、**C6**の結晶は上述したように、 δ -類似配列で通常抵抗値の高い半導体になると考えられるが、抵抗率測定の結果 ρ_{RT} = 0.137 Ω·cm, *E_a* = 0.056 eV と、構造が類似している (BEDT-TTF)₄dsqi·4H₂O に比べて約50倍良好な伝導性を示す半導体であることが分かった(図4)。

これらの結果から、**D2**や**A1**,**A2**,**A4**に比べて**D1**や**A3**のような非常に強いドナー性やアクセプター性を持つアニオンとの錯形成によって得られた錯体の方が、より高い伝導性を示す傾向があることが分かった。

今後、構造解析の精密化、大きな結晶の作製、そして得られた塩の磁化率やESR等の物性の測定を行う予定である。

【参考文献】

[1] Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji and Scott S. Turner, *Crystals* **2012**, *2*, 182-192

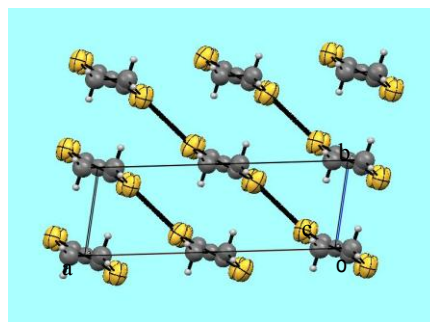


図1 (BEDT-TTF)₄ **A2**(**C2**) のドナー配列

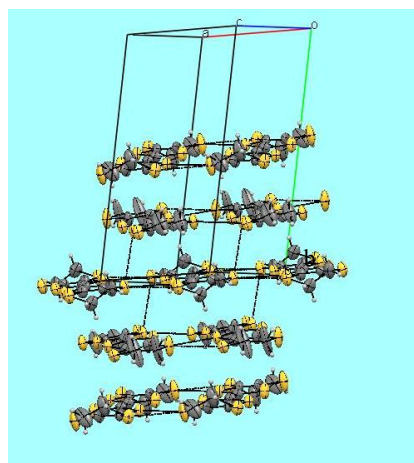


図2 (BEDT-TTF)₄ **D1**(**C6**) のドナー配列

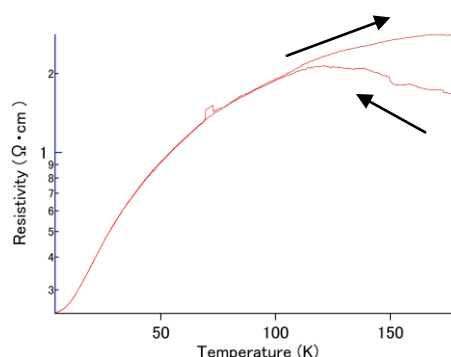


図3 (BEDT-TTF)₄**A3**(**C4**)の抵抗率の温度依存性

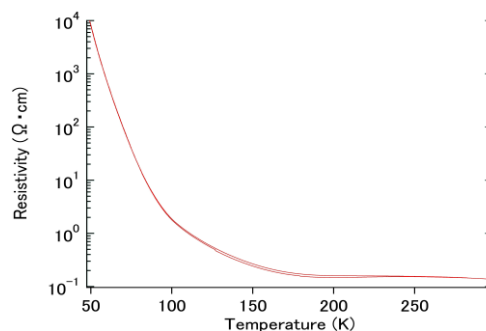


図4 (BEDT-TTF)₄**D1**(**C6**)の抵抗率の温度依存性