

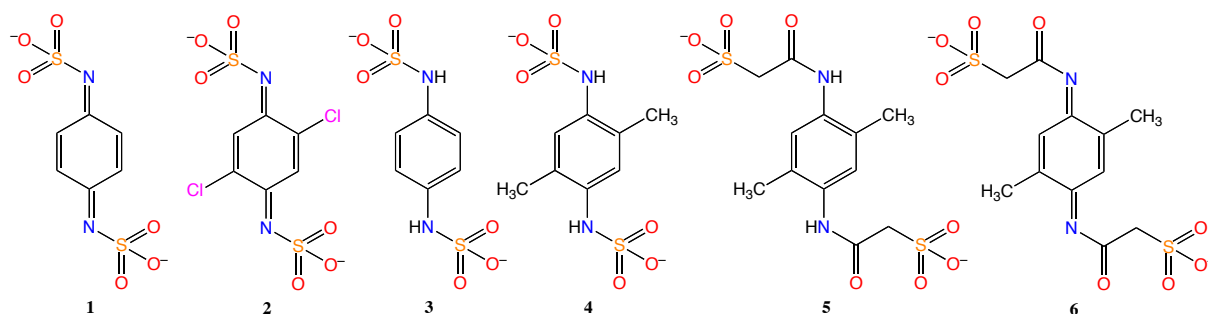
4P049 2,5-dimethyl-1,4-phenylenedisulfoacetamide とその quinonediimine 誘導体ジアニオンおよびこれらのジアニオンを対イオンとする電荷移動塩の開発

(兵庫県立大院・物質理) 瀧川雄輝, ○ 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一

Structures and properties of dianion of 2,5-dimethyl-1,4-phenylenedisulfoacetamide, its quinonediimine derivative and their charge-transfer salts

(University of Hyogo) Yuki Takigawa, ○ Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

私達はこれまでアクセプター性およびドナ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してきている。このようなアニオンはそのドナー部およびアクセプター部が正または負の電荷(x)を僅か ($\ll 1$)に受け取り、錯体中ではアニオン全体で $-1+x$ または $-1-x$ 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電子またはホールドープが期待できる。さて、私達は数年来、DCNQI の-CN 基を-SO₃ 基に置き換えたアニオンアクセプター dsqi (**1**)¹ とその誘導体、およびその前駆体であるアニオンドナー pds (**3**) とその誘導体を合成し、これらと BEDT-TTF (ET) との塩を作成して来た。今までに開発したアニオンアクセプターのうち、dcdsqi (**2**) は最も強力なアクセプター ($E_1 = +0.64$ V vs. SCE in CH₃CN) であり、得られた ET 塩において、ドナーからアニオンへの電子移動が期待されたが、X 線結晶構造解析や物性測定の結果は、電荷移動が起きていないことを示唆していた。また、今までに開発したアニオンドナーでは dmpds (**4**) は一番強力なドナーで、その酸化電位 ($E_1 = +0.45$ V) は BEDT-TTF ($E_1 = +0.52$ V) の酸化電位よりも低く、得られた ET 塩では、ET からドナー部位への電子移動が期待されたが、不思議なことに、やはり X 線結晶構造解析や物性測定の結果は、電荷移動が起きていないことを示唆していた。さて、**1** や **2** が強いアクセプターであるにも関わらず電子を受け取らない理由として、ジアニオンであるからではとの指摘があった。つまり、もともと 2 つの負電荷を有する **1** や **2** にさらにもう一つ電子が入ると、その間の静電反発で大きく不安定化するのではとの指摘であった。そこで今回我々は、quinonediimine 骨格とスルホ基を遠ざけ、また共役を断ち切ったアニオンドナーとして dmpdsa (**5**) とその還元体の dmDSA (**6**) を作成したので報告する。



5 は 2,5-dimethyl-1,4-phenylenediamine とスルホ酢酸(HO₃SCH₂COOH)を DCC, DMAP

存在下で塩化メチレン中 8 日間攪拌することにより得、 PPh_4Br との塩交換により PPh_4 塩として得た(収率 36%)。確認は X 線構造解析で行った($R = 4.0\%$)。CV 測定を行った結果、 $E_1 = +0.80\text{ V}$ (vs. SCE in CH_3CN)であり、ET ($E_1 = +0.52\text{ V}$)よりも 0.28 V も高い値で、ドナー性は弱かった。ケトンの電子求引性により、アミンのドナー性が弱まっているためと考えられる。

ET と $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{5}$ との電解により、 $\text{PhCl}:\text{CH}_3\text{CN}=1:1$ からは $(\text{ET})_3\mathbf{5}$ が、 CH_2Cl_2 からは $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ が得られた。結晶構造をそれぞれ図 1a と図 2a に示す。 $(\text{ET})_3\mathbf{5}$ では ($R = 11\%$)、ET は δ -型類似のずれたスタック構造を有していた(図 1b)。伝導度測定の結果については当日報告する。 $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ では ($R = 6.9\%$)、ET は 4 量体を組んでいて、それが $a+b$ 方向にスタックし、さらに横方向にも相互作用し、 β -型の配列を取っている(図 2b)。しかし、4 量体の外側に位置する ET 分子は折れ曲がっていて、0110 の電荷分離を示唆する。実際、結合距離から見積もった価数は²規格化後、A は +0.78、B は +0.22 であった。伝導度測定の結果は当日報告する。

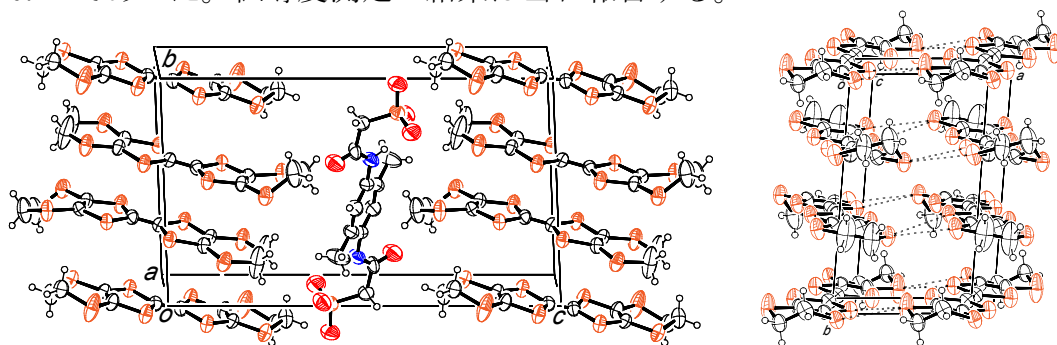


図 1 (a) $(\text{ET})_3\mathbf{5}$ の結晶構造(左)と(b)ドナー配列(右)。

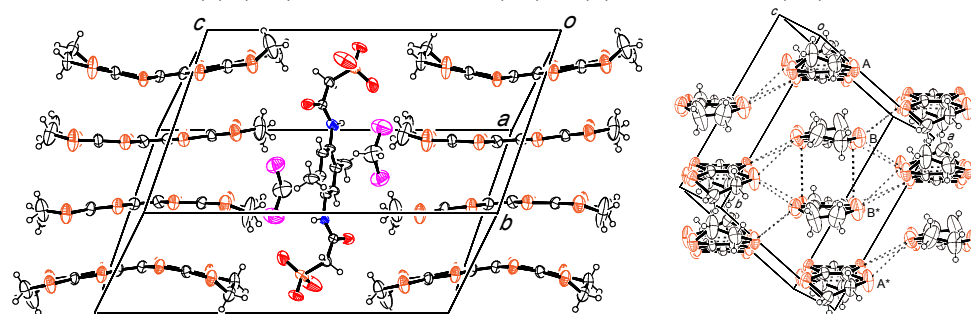


図 2 (a) $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の結晶構造(左)と(b)ドナー配列(右)。

さて、 $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{5}$ を四酢酸鉛と CH_2Cl_2 中室温で 1 時間攪拌することにより、 $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{6}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を得た(収率 29%)。確認は X 線構造解析で行った($R = 8.3\%$)。今までの結果から、ドナー性のより弱い *p*-phenylenediamine 誘導体からより強いアクセプターが得られることが分かっているので、**6** は強いアクセプター性を示すことが期待できる。ところがこの塩の CV 測定を行ったところ、+1.1 V 付近に若干のピークは見られるが、はっきりした還元ピークは観測されなかった。さらに、 CH_2Cl_2 中で ET と $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{6}\cdot 2\text{H}_2\mathbf{O}$ との電解を行ったところ、得られた構造 ($R = 8.5\%$) は $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ と同じであった。電解中に **6** は **5** に変化したと考えられる。詳細は当日報告する。

[1] H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *Crystals* 2 (2012) 182.

[2] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* 86 (1997) 1973.