

PO-CON(R)CH₂SO₃⁻アニオンの合成、構造及び物性とその電荷移動塩の
開発 (R = C₂H₅⁻, *n*-C₃H₇⁻, CH₂=CH-CH₂⁻)

(兵庫県立大院・物質理¹, 阪大院・理²) ○伊藤 壮一,¹ 坪 広樹,² 角屋 智史,¹ 山田 順一,¹ 中
辻 慎一,¹ 中澤 康浩²

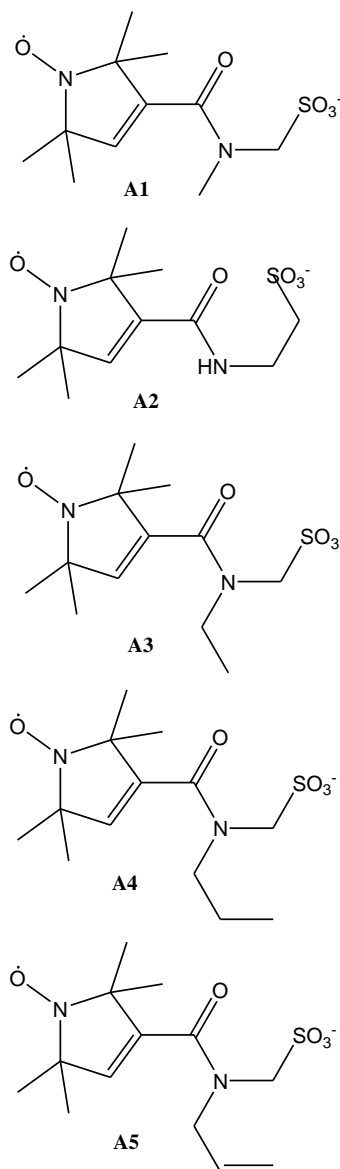
Structures and properties of PO-CON(R)CH₂SO₃⁻ anions and
preparation of their charge-transfer salts (R = C₂H₅⁻, *n*-C₃H₇⁻,
CH₂=CH-CH₂⁻)

(Graduate School of Material Science, Univ. of Hyogo¹, Graduate School of Science, Osaka
Univ.²) ○Soichi Ito,¹ Hiroki Akutsu,² Tomofumi Kadoya,¹ Jun-ichi Yamada,¹ Shin'ichi
Nakatsuji,¹ Yasuhiro Nakazawa²

【序】

私達はいままで有機伝導体の対イオンとして用いるため、安定有機ラジカル PO (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) を構成成分とする純有機磁性アニオンを開発してきた。PO-CON(CH₃)CH₂SO₃⁻ (A1) の BEDT-TTF (ET) 塩 κ-β''-(ET)₂A1 (1) では、図 1 に模式的に示したようにアニオン層中でアニオンは全て同じ方向を向いて分極し、しかし、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層の分極は逆向きであり、結晶全体に渡る分極はない。アニオン層の両側に結晶学的に独立な二種類のドナー層があり、一方のドナー層 A はアニオンのスルホ基部分のみに囲まれ、もう一方の層 B はラジカル部分のみに囲まれていた。この分極による電場により、両ドナー層で価数が異なること、すなわちドナー層への部分ドーピングが実現していることが判明した。また、PO-CONH-C₂H₄SO₃⁻ (A2) は α-(ET)₂A2 · 3H₂O (2) を与え、図 2 に模式的に示したように、アニオン層中でアニオンがすべて同じ方向を向き分極していることは 1 と同じだが、隣のアニオン層でもアニオンはほぼ同じ方向を向き、結晶全体にわたる分極が存在していた。なぜこのような分極アニオン層が発現されるのかについてはいまだ明らかになっていないが、PO ラジカルを有するアニオンからこのような塩がよく得られている。

そこで今回私達は、新しい分極アニオン層を有する有機伝導体を開発するため、A1-A2 と構造の類似した PO ラジカルを含む 3 種の安定有機ラジカルのスルホ誘導体アニオン A3-A5 を合成したので報告する。



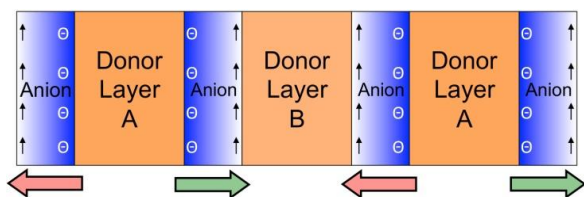


図 1 1 の結晶構造の模式図

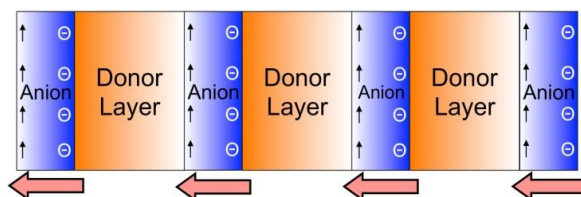


図 2 2 の結晶構造の模式図

【実験】

安定有機ラジカル PO-COOH と対応するアミノスルホン酸誘導体(CH₃CH₂NHCH₂SO₃H, CH₃CH₂CH₂NHCH₂SO₃H, CH₂=CH-CH₂NHCH₂SO₃H)を室温、ジクロロメタン中 DCC, DMAP 存在下で 7 日間攪拌することにより、**A3-A5** の 3 種類の Acidic な有機磁性アニオンを合成した。続く PPh₄Cl との塩交換によって PPh₄ 塩として黄色結晶を得た。収率はそれぞれ 13, 47, 22%であった。

【結果と考察】

3 の X 線結晶構造解析を行った。図 3a にその分子構造を示す。PPh₄**A3**, monoclinic *P2*₁, $a = 9.3010(3)$, $b = 37.9521(13)$, $c = 10.965(4)$ Å, $\beta = 93.011(7)^\circ$, $V = 3844.6(2)$ Å³, $R = 0.082$, $R_w = 0.238$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は図 3b に示した。Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.378$ emu·K/mol, $\theta = -2.1$ K であった。図 3a に示した通り、スピン中心の O···O 間に 6 Å よりも短い接触があり、一次元鎖を形成していた。1 次元 Heisenberg モデルでフィットする必要があり、当日報告する。この接触のため、 θ が比較的大

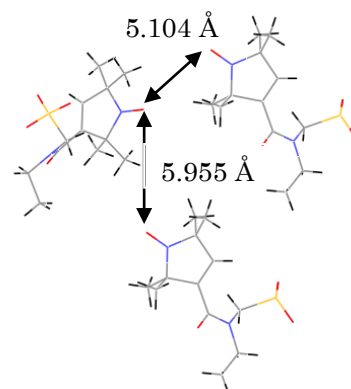


図 3a (PPh₄)**A3** 中の **A3** の分子構造

きくなった。**A4** の X 線結晶構造解析を行った。図 4 に分子構造を示す。PPh₄**A4**, triclinic *P1*, $a = 9.4769(18)$, $b = 10.758(2)$, $c = 17.336(3)$ Å, $\alpha = 89.715(6)$, $\beta = 77.542(6)$, $\gamma = 87.381(6)^\circ$, $V = 1724.0(6)$ Å³, $R = 0.075$, $R_w = 0.228$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.379$ emu·K/mol, $\theta = -0.04$ K であった。**A5** の

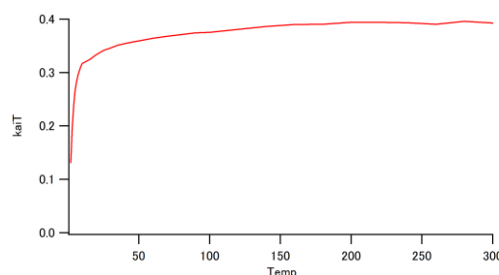


図 3b (PPh₄)**A3** の $\chi T-T$ プロット

X 線結晶構造解析を行った。図 5 に分子構造を示す。PPh₄**A5**, monoclinic *P2*₁, $a = 9.3917(3)$, $b = 37.8645(9)$, $c = 10.8987(3)$ Å, $\beta = 93.813(7)^\circ$, $V = 3867.13(17)$ Å³, $R = 0.049$, $R_w = 0.141$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.422$

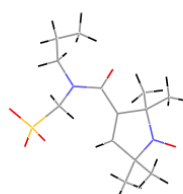


図 4 (PPh₄)**A4** 中の **A4** の分子構造

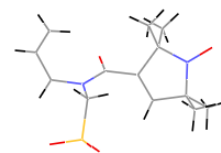


図 5 (PPh₄)**A5** 中の **A5** の分子構造

$C = 0.422$ emu·K/mol, $\theta = -0.2$ K であった。(TTF)₃(BF₄)₂ との複分解および BEDT-TTF

などのドナーとの電解結晶育成の結果については当日発表する。