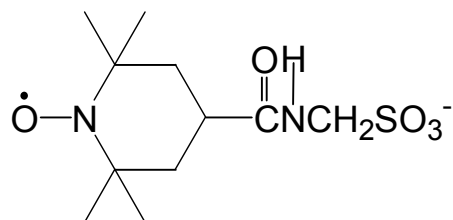


構造とこれをカウンターアニオンとする有機電荷移動錯体の物性

(姫工大院理) ○山下亜希子、坪広樹、山田順一、中辻慎一

[はじめに] 当研究室では、Bechgaard 型有機伝導体のカウンターアニオンとして用いることを目的として様々な安定有機ラジカルアニオンの開発を行ってきた。今までに、TEMPO-NHSO₃⁻や TEMPO-OSO₃⁻、また日本化学会第 83 春季年会においては TEMPO-OCOCH₂SO₃⁻アニオンについて報告している。これらのアニオンでは、(TTF)₃(BF₄)₂ との複分解により TTF 錯体を得ることは出来ているが、電解法による電荷移動塩の合成はアニオンの分解が起こってしまうため成功していない。今回は新しいアニオンとして、TEMPO-CONHCH₂SO₃⁻ (1) の合成に成功したので、報告する。



1

[実験] 1 の合成は以下の通り行った。4 - carboxy-TEMPO とアミノメタンスルホン酸 (H₂NCH₂SO₃H) を塩化メチレン中、DCC、DMAP 存在下で約 4 日間攪拌させることにより TEMPO-CONHCH₂SO₃H を得、[(C₆H₅)₄P]Br と塩交換を行うことにより 1 の P(Ph)₄ 塩を得た (収率 45%)。アセトンにより再結晶し、単結晶を得ることができた。この単結晶を用いて X 線構造解析を行った。以下に結晶学データを示す。

(PPh₄)(TEMPO-CONHCH₂SO₃)CH₃COCH₃, C₃₈H₄₆O₆N₂PS: $M = 689.83$, 三斜晶系 $P1$, $a = 12.577(4)$, $b = 14.104(4)$, $c = 11.346(4)$ Å, $\alpha = 111.63(2)$, $\beta = 101.94(3)$, $\gamma = 77.73(3)^\circ$, $V = 1810(1)$ Å³, $T = 298$ K, $Z = 2$, μ (MoK α) = 1.813 cm⁻¹, $R = 0.078$, $R_w = 0.075$ (2099 obs.ref. [$I > 3\sigma(I)$]). 非対称単位中には 1 のアニオンと P(Ph)₄ カチオン、それに結晶溶媒としてアセトンが一分子含まれていた (図 1)。

また P(Ph)₄·1·CH₃COCH₃ 塩について、SQUID により磁化率の温度依存性の測定を行った。結果は 2-300 K の間で Curie-Weiss 則に従った。 $C = 0.391$ emu/mol·K, $\theta = 0.01$ K であり、アニオン 1 分子に 1 つスピンの存在することがわかった。

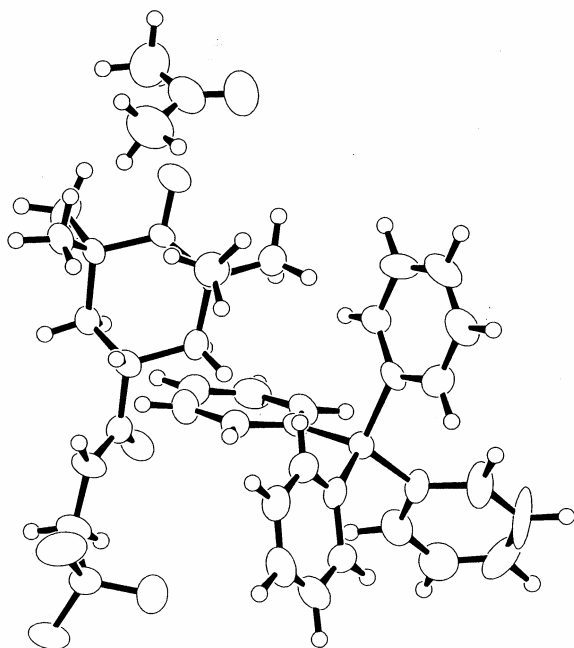


図 1. $\text{P(Ph)}_4 \cdot 1 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ の分子構造

次に、この P(Ph)_4 塩と $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ とをアセトニトリル中で複分解することにより TTF 錯体を黒色粉末として得ることが出来た。この粉末の SQUID 測定を 2–300K の範囲で行った。結果を図 2 に示す。室温から 10K までは、磁化率はキュリーワイス則に従い、 $C = 0.362 \text{ emu/mol} \cdot \text{K}$ 、 $\theta = -5.53\text{K}$ となり反強磁性相互作用が認められた。それより低い温度ではだんだんキュリーワイス則からずれて行き、図 2 の inset に示したように 5K 以下では磁化の落ちが観測される。この落ちが反強磁性転移によるものかどうかなど詳細は、今のところ検討中である。

また BEDT-TTF との電解は、制御電流法により只今行っており、その結果については当日報告する。

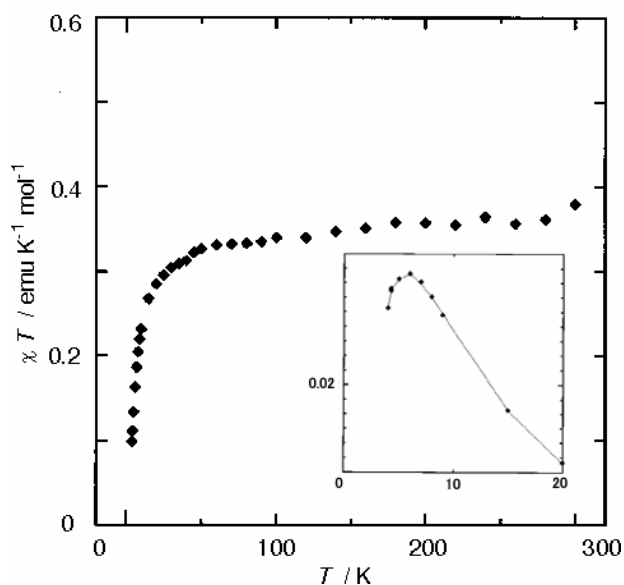


図 2. $\text{TTF} \cdot 1$ 錯体の磁化率の χT - T プロット。

inset は 0-20K の拡大図。