

TEMPOおよびPROXYLのスルホ誘導体アニオンを用いた

電荷移動錯体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) 佐藤桂子、坪広樹、山田順一、中辻慎一

【序】

私達はPACIFICHEM2005にてTEMPO-CONH-(*o*-, *m*-, *p*-) $C_6H_4SO_3^-$ の合成とその電荷移動錯体について発表した。オルト体、パラ体についてはTTF塩が得られ、オルト体のTTF塩のX線構造解析を行ったところTTFダイマーの硫黄原子とTEMPOラジカル間に短い接触が見られた。磁化率はSinglet-Tripletモデルに従い、 $g=0.363$ emu

K/mol, $J=-3.4$ Kであった。また電解によりオルト体、メタ体でBEDT-TTF錯体を得られた。結晶構造を明らかにすることは出来なかったが、伝導度を測定したところ、どちらも半導体ではあったが、0.38および2.01 S/cmと比較的良好な伝導度を示した。今回、私はベンゼン環に様々な置換基を導入した新規アニオンTEMPO-CONH- $C_6H_3RSO_3^-$ ($R=-OCH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH_3$) やPROXYLを組み込んだPROXYL-CONH- $CH_2SO_3^-$ を合成し、塩交換および電解法によりこれらのTTFおよびBEDT-TTF錯体をそれぞれ作成した。それらの物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

4-カルボキシTEMPOと各種置換基をもつアミノベンゼンスルホン酸、PROXYLとアミノメチルスルホン酸を CH_2Cl_2 中、DCC, DMAP存在下で3~4日攪拌することによってこれらのアニオンを合成し、 $PPh_4 \cdot Br$ との塩交換により、表題アニオンを PPh_4 塩として得た。確認は 線構造解析により行った。図1にこれらのアニオンの分子構造を示す。

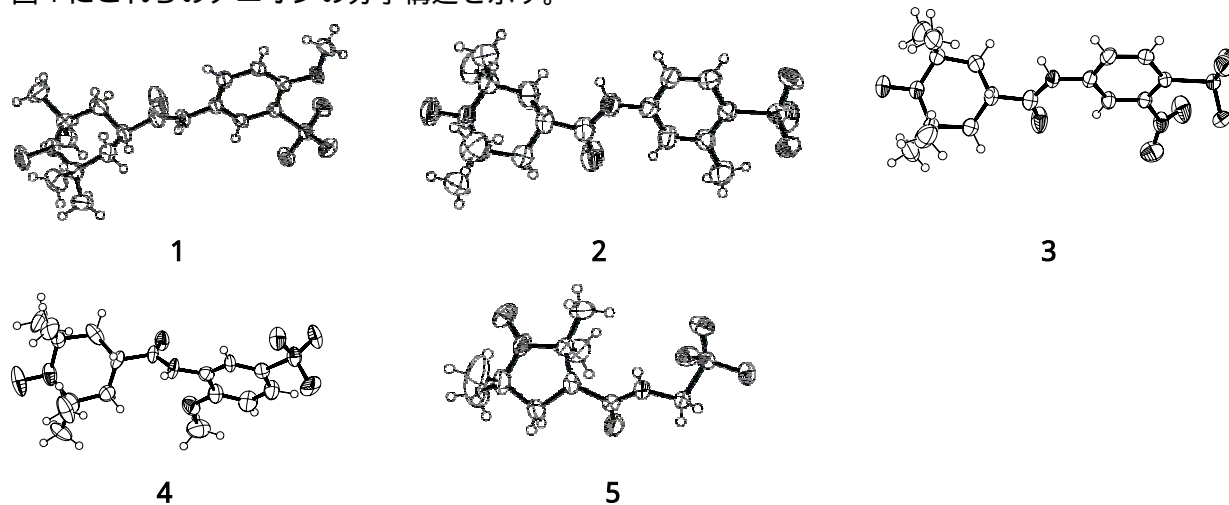
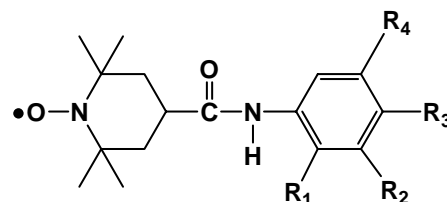
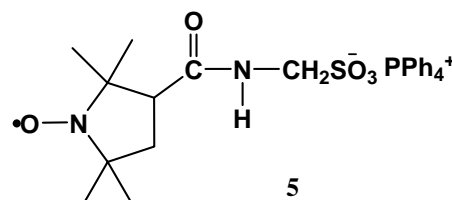


図1 $PPh_4 \cdot TEMPO-CONH-C_6H_3RSO_3^-$ ($R=-OCH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CH_3$) 中のアニオンの分子構造



- | | |
|---|--|
| } | 1 ; $R_1=H, R_2=SO_3^-PPh_4^+, R_3=OCH_3, R_4=H$ |
| | 2 ; $R_1=H, R_2=CH_3, R_3=SO_3^-PPh_4^+, R_4=H$ |
| | 3 ; $R_1=H, R_2=NO_2, R_3=SO_3^-PPh_4^+, R_4=H$ |
| | 4 ; $R_1=OCH_3, R_2=H, R_3=H, R_4=SO_3^-PPh_4^+$ |



1, 2, 5については(TTF)₃(BF₄)₂との複分解によりTTF錯体を黒色板状結晶として得ることが出来た。これらの塩のX線構造解析を行ったところ、1ではTTFはダイマーを形成し、このダイマーはアニオンによって囲まれ、孤立していた。一方、アニオンもダイマーを形成し、ダイマー内でTEMPOラジカル間に短い接触が見られた(図2)。伝導度を測定したところ10⁻⁶S/cm以下の絶縁体であった。このTTF塩の磁化率については当日報告する。

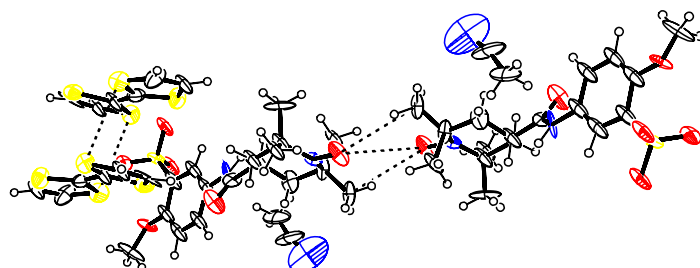


図2 1のTTF塩

2でもTTFはダイマーを形成し、このダイマーは溶媒分子であるアセトンとアニオンとに囲まれていて孤立していた。そしてTTFの末端の-CHとTEMPOラジカルとの間に短い接触が見られた(図3)。このTTF塩の磁化率の測定を行ったところ、 $\chi = 0.32 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -0.96 \text{ K}$ であり、 -0.96 K という比較的大きな反強磁性的相互作用があった。伝導度は10⁻⁶S/cm以下の絶縁体であった。

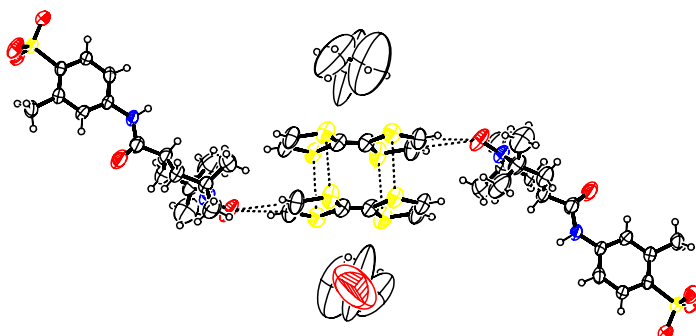


図3 2のTTF塩

5でもTTFはダイマーを形成し、ドナー層とアニオン層とに分かれていたが、ドナー層ではS...S接触は見られず、ダイマー間の相互作用は弱かった。このTTF塩の磁化率の測定を行ったところ、 $\chi = 0.37 \text{ emu K/mol}$, $\theta = 0.18 \text{ K}$ であった。また伝導度が10⁻⁶S/cm以下の絶縁体であった。

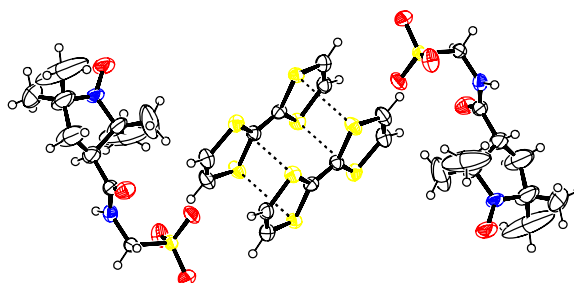


図4 5のTTF塩

5については*o*-, *m*-dichlorobenzeneなどの溶液中でBEDT-TTFと電解を行ったところ黒色微結晶などが得られた。それらの物性については当日報告する。