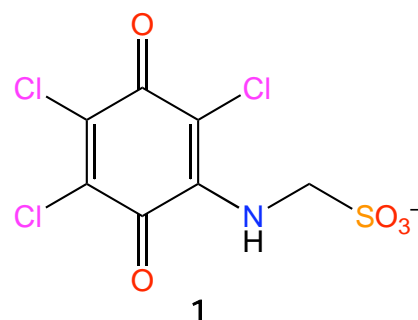


2D12 弱い電子受容性を有するアニオン $\text{Cl}_3\text{-}p\text{-benzoquinon-NHCH}_2\text{SO}_3^-$ とその電荷移動塩の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) ○ 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一

【はじめに】私達は今までに、各種機能性有機分子にアニオンとなりうる置換基として SO_3^- を導入し、これをカウンターアニオンとする ET 錯体の作成を行い、その構造と物性について報告してきた。 $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{Fe}(\text{CpCONHCH}_2\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では、このタイプの塩では初めて 70 K まで金属的挙動を示した。¹

ところで、弱い電荷移動錯体では、弱いアクセプターはドナーと相互作用することによって $\delta \ll 1$ の電荷をドナーから受け取る。この場合、ほとんどの錯体ではドナーとアクセプターは交互に積み重なり、伝導性は示さない。一方、強い電荷移動錯体や Bechgaard 塩では、 δ はドナーとアクセプター/アニオンとの比で決まり、1/2、1/3、2/3 などの整数比を取ることが多い。このような塩では、バンド計算を行うとフェルミ面が得られる場合でも、実際は絶縁体になる場合が多くあり、その基底状態は Mott 絶縁体、電荷整列、反強磁性、CDW、SDW など多岐に渡る。さて、このような基底状態から電子を一部引き抜くことにより、高伝導性、ひいては超伝導が実現する可能性があることが示唆されていて、実際にいろいろな方法が試みられているが、方法の確立までには至っていないようである。そこで私達は $-(1+\delta)$ の価数をもつアニオンを作成することによって部分ドーピングの実現を試みた。具体的には、弱いアクセプターにアニオンとなる置換基を導入し、これをカウンターアニオンとする電荷移動錯体の作成を試みた。弱いアクセプター部はドナーとの相互作用によって $-\delta [\delta \ll 1]$ の価数を持つ可能性があり、 $-\text{SO}_3^-$ 基は -1 価の価数を持つため、全体で $-(1+\delta)$ の価数を持つ可能性がある。本報告では弱いアクセプターとしてクロラニル(CA)に注目し、アニオン 1 を作成、TMTSF および BEDT-TTF (ET) と錯形成を行ったので報告する。



【実験】CA と $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ を DMF 中室温で 2 時間攪拌することにより 1 を合成し、 PPh_4Br との塩交換により PPh_4 塩として得た (収率 11%)。確認は X 線構造解析により行った。CA の Cl のうちの 1 つが電子供与性の $-\text{NH}$ と置き換わるため、1 のアクセプター性は CA より劣ると考えられる。実際、CV 測定 (PhCN 中) の結果、還元電位は -0.53 V vs. SCE と、CA よりも 0.35 V も低い値を示した。H 型セル中、溶媒に DCE および $\text{PhCl}+10\% \text{ MeOH}$ を用いて TMTSF および ET と電解を行ったところ、TMTSF で 1 種、ET で 3 種の錯体を得ることが出来た。

【結果と考察】

1. (PPh_4)(1)

得られた紫色のブロックを構造解析した結果 ($R = 0.039$)、カチオンとアニオンは 1:1 で存在しており、アニオンは face-to-face ダイマーを形成していた (図 1)。その面間距離は 3.67 \AA であった。

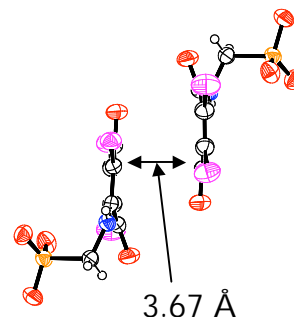


図 1 (PPh_4)(1) 中のアニオンダイマー

2. (TMTSF)(1)·H₂O·DCE

得られた黒色針状晶を構造解析した結果 ($R = 0.139$)、TMTSF はダイマーを形成し (面間距離 3.45 Å)、このダイマーをアニオンの CA 部分がはさみ (面間距離 3.61 Å)、さらにそれを溶媒分子 DCE がはさんでいた (図 2)。TMTSF ダイマーはアニオンに囲まれてしまっているため、伝導性は期待できない。TMTSF と CA 平面が face-to-face で重なり相互作用していることから、CA 部分はアクセプターとして働いていると考えられる。

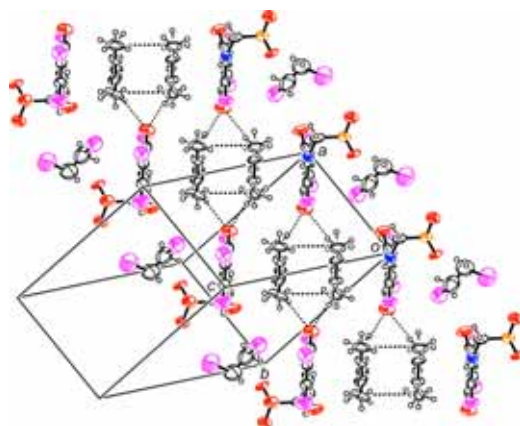


図 2 (TMTSF)(1)·H₂O·DCE の結晶構造

3. β-β-(ET)₂(1)·0.5H₂O

得られた黒色柱状晶を構造解析したところ ($R = 0.083$)、結晶学的に独立な 2 つの 2 次元ドナー層があり、どちらも β-配列を取っていた。図 3 に分子構造を示す。結合距離から ET の価数を計算すると、 $\delta_A = +0.96$, $\delta_B = +0.25$, $\delta_C = +0.62$, $\delta_D = +0.51$ であり、AB からなる層は電荷分離を起こし、CD からなる層では起こしていないことが推測された。この塩の伝導度を測定したところ室温から 240 K まで弱いものの金属的であった。アニオンはやはりダイマーを形成していて、面間距離は 3.609 Å であった。アニオンの Cl や O とドナーの S とには短い接触 (図 3) が観測されたが、CA 部が電荷を受け取っている証拠は今のところない。

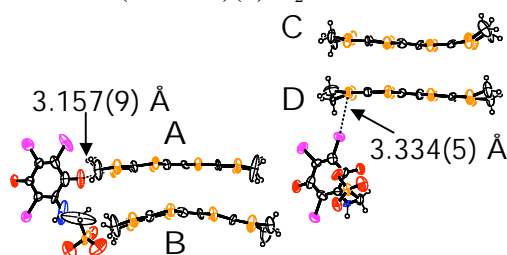


図 3 β-β-(ET)₂(1)·0.5H₂O の分子構造

この塩の伝導度を測定したところ室温から 240 K まで弱いものの金属的であった。アニオンはやはりダイマーを形成していて、面間距離は 3.609 Å であった。アニオンの Cl や O とドナーの S とには短い接触 (図 3) が観測されたが、CA 部が電荷を受け取っている証拠は今のところない。

4. β''-(ET)₂(1)·CH₃OH

この結晶では、構造解析の結果 ($R = 0.059$)、ドナー層は β''-配列を取っていた (図 4 左)。アニオン層ではアニオンは PPh₄ 塩や β-β-塩と同様ダイマーを形成していたが、その面間距離はずっと短く 3.352 Å であった。さらに、独立な ET₃ 分子の電荷を結合距離から見積もると、 $\delta_A = +0.62$, $\delta_B = +0.77$, $\delta_C = +0.90$ で、ドナーアニオン比から

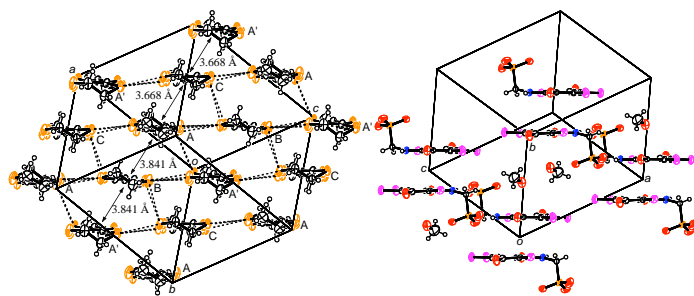


図 4 β''-(ET)₂(1)·CH₃OH のドナー層 (左) およびアニオン層 (右) の構造

見積もられる値 +0.5 よりもいずれも大きく、ドナーからアクセプターへの電荷移動が示唆された。ドナーの S とアニオンの Cl や O とには短い接触が観測されている。予備的な伝導度測定の結果、室温付近では弱いながら金属的であるようだ。

5. β'''-(ET)₃(1)₂

得られた細い針状晶を構造解析した結果 ($R = 0.186$)、ドナー層は β'''-配列を取っていて、アニオン層では、CA 平面が 1 次元的にほぼ等間隔にスタックしていて、その面間距離は 3.43 Å であった。詳細については当日報告する。

1. K. Furuta, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1504 (2006).