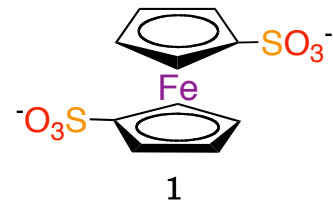


1P021 α''' -(BEDT-TTF)₄Fe(Cp-SO₃)₂·6H₂O の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) 坏広樹, ○大西亮, 山田順一, 中辻慎一

私達は今まで、機能性有機分子に-SO₃⁻基を導入してアニオンとし、これを対アニオンとする BEDT-TTF(ET) 錯体を作成し、その構造と物性について報告してきた。 β'' -(ET)₄(Fe(CpCONHCH₂SO₃)₂)·2H₂O は 70 K まで金属的挙動を示した¹。しかし、この錯体ではフェロセン(Fe)部分は中性であった。Fe はカチオン状態ではスピンを持ち磁性源として働くが、中性状態では非磁性である。この錯体中で Fe 部分が中性だったのは、このアニオンの第一酸化電位が ET よりも 0.14V も高いためであると考えられることができる。 $-\text{CONHCH}_2\text{SO}_3^-$ は電子吸引基として働くと考えられ、この電子吸引性が Fe 部分を酸化しにくくしたのだろう。今回我々は、さらにシンプルなジアニオンとしてジスルホフェロセン(**1**)に注目した。 $-\text{SO}_3^-$ 基はより強い電子吸引基であると考えられるため、酸化能の向上は期待できないが、構造がシンプルであるためより高伝導性の錯体を得られることが期待できる。**1** の構造と性質、および ET 塩の構造と物性について報告する。



H₂1 は文献の方法に従って合成した²。PPh₄Br との塩交換により(PPh₄)₂**1**·H₂O (**2**)を得た(収率 35%)。得られた橙色ブロックを構造解析した結果($R = 0.063$)、Cp 環と Fe 原子との距離はそれぞれ、1.647 と 1.635 Å であり、Fe での値(1.654 Å)と近い値であった。この塩の CV 測定(PhCN 中)を行った結果、酸化電位は+0.85 V vs. SCE と ET よりも 0.30 V も高い値を示した。制御電流法により、溶媒に *o*-dichlorobenzene+7% acetonitrile を用いて ET と電解を行ったところ、表題化合物(**3**)を得ることが出来た。

得られた黒色板状晶を構造解析した結果($R = 0.078$)、6 分子の ET、1 つと半分のジアニオン、および 9 つの水分子が結晶学的に独立であった。結晶構造を図 1 に示す。ドナーシートと、アニオンと水分子からなるシートが *c* 軸方向に交互に積み重なっていた。ドナーシート(図 2)は α''' -型の配列を取っていた。つまり、図 2 中で青点線で囲まれた部分は α -型の配列、赤点線で囲まれた部分は β -型の配列になっている。Fe 部位の Fe 原子と Cp 環との距離は、1.646-1.652 Å であり、フェロセンカチオンの値(1.705 Å)よりも **2** での値に近かった。これより **3** では Fe 部分は中性であることが判った。よって ET 分子の形式電荷は+0.5 であることになる。

電気抵抗率測定の結果、この錯体は半導体的挙動を示し、 $\rho_{RT} = 13 \Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.22 \text{ eV}$ であった。これらの値は他の 2 : 1 塩と比べて大きく、室温での密度波や電荷整列の存在が示唆される。無配向サンプルの磁化率測定の結果を図 3 に示す。Curie-Weiss 則にフィットすることができた。 $C = 0.142 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$, $\theta = -1.09 \text{ K}$, 温度に依存しない常磁性項 $a = 8.4 \times$

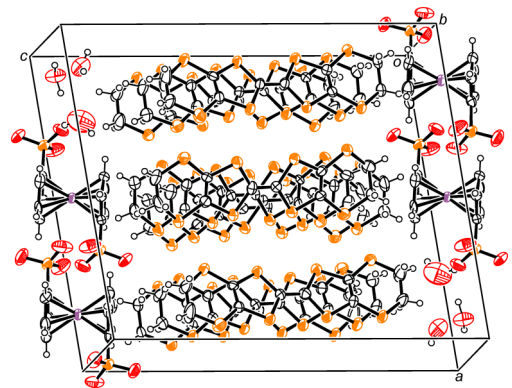


図 1. α''' -(BEDT-TTF)₄Fe(Cp-SO₃)₂·6H₂O (**3**)の結晶構造

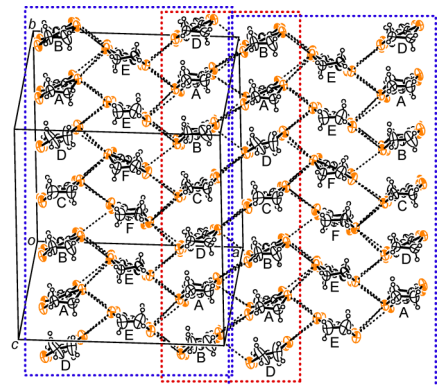


図 2. **3** のドナー配列 (点線は 3.7 Å 以下の S...S 接触)

10^{-4} emu/mol であり、Curie スピンの存在が示唆された。Fc 部位は中性なので、このスピンは ET 層にあることになる。スピン濃度が約 1/3 であり、ドナー 6 分子上の 3 つのホールのうち 1 つが局在していることになる。

ET 分子(A-F)の中央の C-C 二重結合の距離はそれぞれ 1.388(11), 1.380(12), 1.354(11), 1.380(12), 1.357(12), 1.360(11) Å となり、A, B, D は長く (1.380-1.388 Å)、C, E, F は短かった(1.354-1.360 Å)。

図 4 にはもう一度ドナー配列をし、価数のより大きいと思われる A, B, D を赤で囲んだ。このように赤で囲んだ分子は六量体を形成し、C, E, F 分子に囲まれ、孤立していた。この 6 量体上にスピンの存在しているのではと思われる。ET の結合距離から価数を見積ると、それぞれ、+0.79, +0.72, +0.37, +0.70, +0.47, +0.50 となり、六量体(A₂B₂D₂)は+4.42 価、それ以外(C₂E₂F₂)は+2.68 価であることになる。全体の価数+6 で規格化するとそれぞれ+3.75 と+2.25 になった。つまり六量体には約 4 つのホールが存在すると考えられる。この六量体について重なり積分を計算すると、 $p1, p2, q1, c1, c2$ (図 4) は-5.39, 4.71, -7.64, 18.55, 8.50 ($\times 10^{-3}$)となった。

六量体のエネルギー準位を見積もるため、2 つの仮定をして単純ヒュッケル計算をした。

(1) 六量体を、6原子が 9 本の結合でつながっていると見なした。(2) 共鳴積分は上で求めた重なり積分の10倍の絶対値と比例する ($\beta_{ij} = 10.0|\beta|$ ここで $s = p1, p2, q1, c1, \text{ or } c2$) とした。すると永年方程式、固有値・固有ベクトルは図5左のようになった。結果、上から2番目と3番目の軌道はほぼ縮退していた。この六量体にはホールが4 つ (電子が8つ) 存在するとして下から電子を詰

めるとエネルギー準位図は図5右のようになった。これより六量体に2つのスピンがあることになる。よって単位格子 (ホール6つ) にも2つのスピンがあることになり、1/3が孤立しているという実験結果 (図3) と一致した。さて、磁化測定では比較的大きな温度に依存しない常磁性 (8.4×10^{-4} emu/mol) が観測された。六量体以外の分子は強い電子相関を持つバンドを作っているのかもしれない。結論として、 $\alpha''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Fe(Cp-SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はその Fc 部分は中性非磁性であったが、ドナー上の一部の電子は孤立して Curie スピンとなり、残りは伝導電子として働いていることが分かった。結晶構造解析の結果、独特な電荷分離状態が観測された。

1. K. Furuta, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1504 (2006).
2. G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 692.

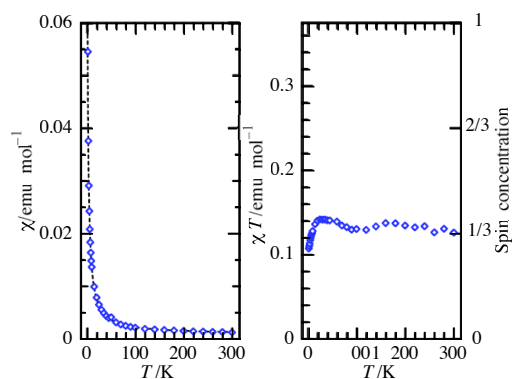


図 3. **3** の磁化率の温度依存 (左) および χT -T グラフ (右)

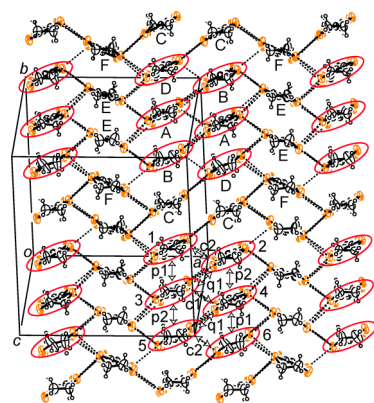


図 4. **3** のドナー配列。C=C 結合の長い分子を赤で囲んだ。

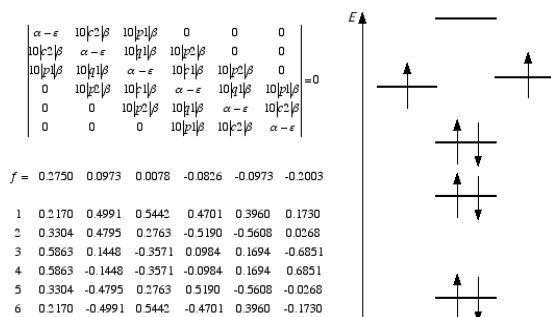


図 5. 単純ヒュッケルによる六量体の計算結果。永年行列式 (左上)、固有値 ($\epsilon = \alpha + f\beta$)・固有ベクトル (左下)、およびエネルギー準位 (右)