

4P048

フェロセン誘導体アニオン $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3^-$ の作成と
それを対アニオンとする TTF 錯体の構造と物性

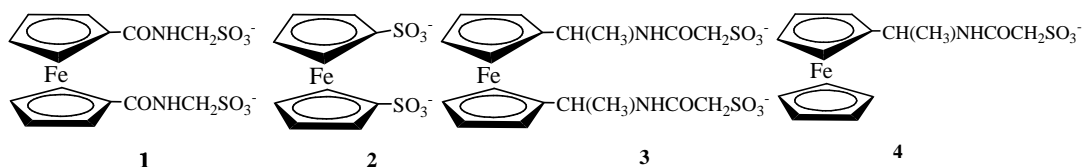
兵庫県大院物質理 ○橋本龍一郎・坪広樹・山田順一・中辻慎一

Structure and properties of ferrocene derivative anion $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3^-$ and its charge transfer salt

Graduate School of Material Science, University of Hyogo

○Ryuichiro Hashimoto, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】我々は、対アニオンとしてフェロセンにスルホ基を導入したアニオンを用いて、電解法によりドナーとの電荷移動塩を作成してきた。例えば、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CONHCH}_2\text{SO}_3^-)_2$ (1) と BEDT-TTF からは2つの電荷移動錯体を得られており^{1,2}、そのうちの1つは70Kまで金属的な挙動を示した。これは、フェロセンを含む電荷移動塩では最初の金属である²。フェロセンジスルホン酸 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-SO}_3^-)_2$ (2)の BEDT-TTF 塩、 $\alpha^{\text{TM}}\text{-(ET)}_{42} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³もすでに報告した。最近、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3^-)_2$ (3)の TTF 塩が得られた。3の酸化電位は TTF の酸化電位よりも低い値であるので、塩中で TTF によりフェロセン部が酸化されることを期待したが、実際はフェロセン部は酸化されず中性のままであった⁴。このように、我々がこれまで作成したすべての塩においてフェロセン部は中性であった。今回は、新しいフェロセン誘導体アニオン($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3^-)$ (4)を合成し、それを対アニオンとする TTF との錯体を作成することに成功したので、その構造と物性を報告する。



【実験と結果】アセチルフェロセンと酢酸アンモニウムとを2-ピコリンボラン存在下メタノール中で一晚還流することにより、アセチル基を還元的にアミノ化した($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2)$)を得た(粗収率42%)。このアミンとスルホ酢酸($\text{HOOC-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$)を *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimide, *N,N*-dimethyl-4-aminopyridine 存在下ジクロロメタン中、3日間還流することにより4を得、続いて PPh_4Br と塩交換することにより4の PPh_4 塩を収率15%で得た。確認はX線構造解析により行った($R=8.9\%$)。

分子構造を図1に示す。次にサイクリックボルタンメトリー測定を行った。**4**の第一酸化電位の値は、 $E_1 = 0.385$ V (vs SCE in CH₃CN)であった。これは、BEDT-TTF($E_1 = 0.52$ V)よりも低いが、TTF($E_1 = 0.37$ V)よりは高い値であった。次に**4**のPPh₄塩と(TTF)₃(BF₄)₂の複分解により錯体**A1**を得た。X線構造解析($R = 5.3\%$)の結果、**A1**の組成は(4)₂(TTF)₃・4H₂Oであった。結晶構造を図2に示した。結晶中でTTFはface-to-faceの三量体を形成していた。三量体の上下にはアニオンが位置していたが、横方向には図3で示したように相互作用があり、一次元的につながっていた。2端子法による伝導度測定の結果**A1**は、10⁶ Ω cm以上の絶縁体であった。また磁化率測定の結果、**A1**は非磁性であり、フェロセン部は中性であることが示唆された。

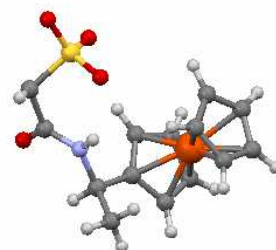


図1 (PPh₄)**4**中の**4**の分子構造

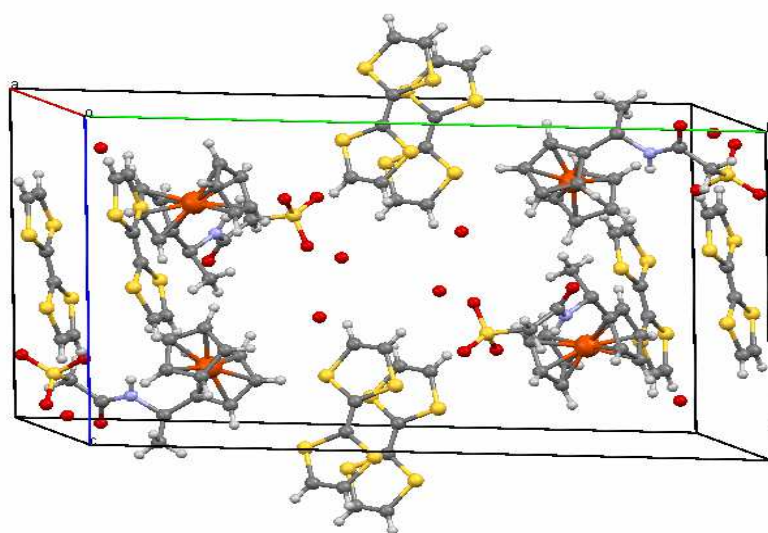


図2 (4)₂(TTF)₃・4H₂Oの結晶構造

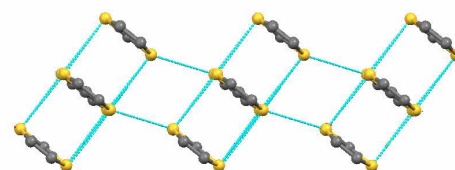


図3 **A1**のTTF層の構造
(---は3.7 Å以下のS...S接触を示す)

- (1) Furuta, K.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1214-1215.
- (2) Furuta, K.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S.; Turner, S. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1504-1506.
- (3) Akutsu, H.; Ohnishi, R.; Yamada, J.; Nakatsuji, S.; Turner, S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8472-8474.
- (4) Kanbayashi, N.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 122-124.