

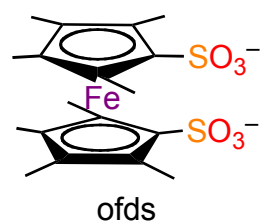
## 2D12 Octamethylferrocenedisulfonate を対イオンとする BEDT-TTF 塩の構造と物性

(阪大院・理<sup>1</sup>, 兵庫県立大院・物質理<sup>2</sup>) 橋本龍一郎<sup>2</sup>, ○坏広樹<sup>1</sup>, 山田順一<sup>2</sup>, 中辻慎一<sup>2</sup>, 中澤康浩<sup>1</sup>

### Structure and properties of BEDT-TTF-based salt of octamethylferrocenedisulfonate

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Univ. of Hyogo<sup>2</sup>) Ryuichiro Hashimoto<sup>2</sup>, ○Hiroki Akutsu<sup>1</sup>, Jun-ichi Yamada<sup>2</sup>, Shin'ichi Nakatsuji<sup>2</sup>, Yasuhiro Nakazawa<sup>1</sup>

【序】私達は今まで、フェロセン誘導体に $-\text{SO}_3^-$ 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。例えば  $\beta''\text{-(ET)}_4(\text{Fe}(\text{CpCONHCH}_2\text{SO}_3)_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は 70 K まで金属的挙動を示し、フェロセン骨格(Fc)を含む有機伝導体ではもっとも高伝導性



である<sup>1</sup>。しかしこの錯体では Fc は中性であった。Fc 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磁性源とはならない。Fc が中性のままであったのは、このアニオンの第一酸化電位が ET よりも 0.14V も高かったからと考えている。そこで続いて  $\text{Fe}(\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)\text{NHCOCH}_2\text{SO}_3)_2$  を開発した。このアニオンは ET 塩を与えなかったが TTF 塩を与えた。このアニオンの酸化電位は TTF よりも +0.03 V だけ低く、TTF 塩中で Fc 部がカチオンになっていると期待したが、実際は中性のままであった<sup>2</sup>。TTF のダイマー化により、TTF の HOMO のレベルが高くなったためと考えている。さて昨年、酸化電位のさらに低い表題アニオン、 $\text{Fe}((\text{CH}_3)_4\text{Cp}(\text{SO}_3^-))_2$  の開発に成功した。このアニオン(以降 ofds と略す)の酸化電位は、TTF よりも 0.46 V 低く、実際得られた TTF 錯体では Fc 部は磁性を有していることを昨年日本化学会春年会で報告した。今回は ET 塩を得ることができたので報告する。

【結果と考察】ET と  $(\text{TPP})_2\text{ofds}$  との  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  を用いた H 型セルでの電解により黒色板状晶が得られた。150 K での X 線結晶構造解析の結果 ( $R = 3.4\%$ )、 $\alpha\text{-(ET)}_5(\text{ofds})_2$  であることが判った。結晶構造を図 1 に示す。ドナー分子 4 つ(A, B, D, E)とドナー半分が 2 つ(C, F)、アニオン 2 分子(A1, A2)が結晶学的に独立である(図 1)。ドナー配列を図 2 に示す。 $\alpha$ -配列を有していて、C および E は半分が独立で対称中心が存在し、結晶学的には ABCBA と DEFED の 5 量体とみなすことができる(図 3)。文献<sup>3</sup>に従い各ドナーの価数を計算した。その結果 A, B, C, D, E, F はそれぞれ +0.61, +0.17, +0.97, +0.62, +0.13, +0.96  $\approx$  +0.5, 0.0, +1.0, +0.5, 0.0, +1.0 となり、実際はダイマー、中性、モノマー、中性の順で並んでいて、このダイマーとモノマーがカチオンになっていると考えられる(図 2, 3)。カチオンが中性に挟まれた構造のため、スピンは孤立していて、ドナー層は磁性を有して

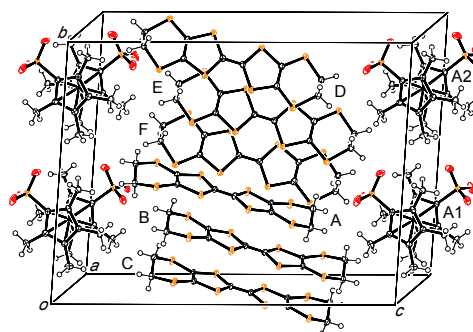


図 1.  $\alpha\text{-(ET)}_5(\text{ofds})_2$  の結晶構造

いるはずである。続いてアニオンの Fc 部の Fe...Cp 環距離は A1 で 1.718, 1.714 Å、A2 で 1.716, 1.709 Å となり、Fc 部が中性の (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ofds の値(1.661, 1.662 Å)よりも長く、Fc 部がカチオンの (PPh<sub>4</sub>)ofds·0.4H<sub>2</sub>O の値 (1.718, 1.720 Å)に近く、この塩では Fc 部はカチオンであることがわかり、磁性を有することになる。よってアニオンにフェロセンカチオン部を有する BEDT-TTF 塩の磁性有機伝導体が初めて得られたことになる。さて、結晶学的に独立な ET 分子のうち、2つ(B と E)が-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基と S...O 接触を有している(図 3)。私達はいままで数々のスルホ誘導体を対イオンとする有機伝導体を開発してきていて、スルホ基と短距離接触のある ET 分子がカチオンとなるのが一般的であったが、この塩では短距離接触がある B と E 分子はむしろ中性であった。今まで用いてきたアニオンは負電荷のみを有していたが、ofds は 2つの負電荷と一つの正電荷を有する。このため、スルホ基と近ければ正電荷からも遠くない。正電荷の影響もあるため、S...O 接触を有する ET 分子がカチオンにはならなかったのかもしれない。なお、1 Bohr 磁子の磁気双極子が 5 Å 離れている場合の相互作用はたかだか 0.01 K なのに対して、1 Debye の双極子が 5 Å 離れている場合の相互作用は 2700 K にもなる<sup>4</sup>ので、7-8 Å 離れている Fc カチオンが静電的影響を与えるのは不思議なことではない。実際、日本化学会春年会で私たちが紹介した 2つの負電荷と 1つの正電荷を有するアニオンと TMTTF との塩、(TMTTF)<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·PhCl でも同様の現象が観測されている。

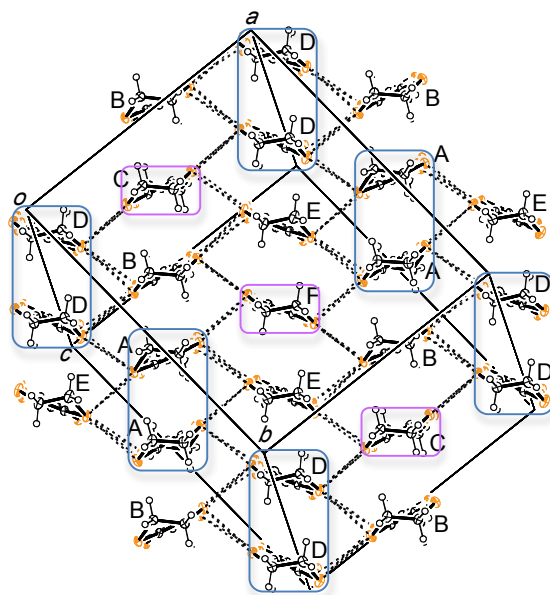


図 2.  $\alpha$ -(ET)<sub>5</sub>(ofds)<sub>2</sub> のドナー層の構造。青で囲まれたドナーは 2 量体を組みカチオンに、ピンクで囲まれたドナーは単量体でカチオンになっている。

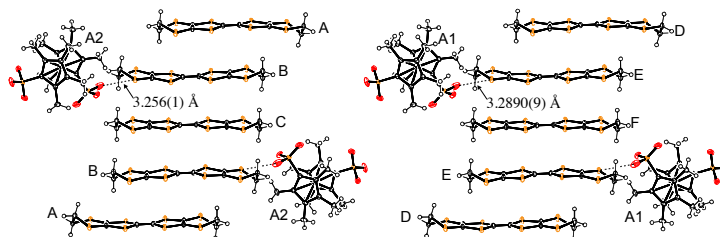


図 3. ET と ofds との短距離接触

$\alpha$ -(ET)<sub>5</sub>(ofds)<sub>2</sub> 塩の伝導度測定を行った結果、 $\rho_{RT} = 5.6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $E_a = 0.11 \text{ eV}$  の半導体であった。また、磁化率の測定を行ったところ、2次元ハイゼンベルグモデルとキューリーワイスの和でフィットすることができ、前者は ET 層からの寄与、後者はフェロセンスピンからの寄与と考えている。 $J_{2D \text{ Heisenberg}} = -82 \text{ K}$ ,  $\theta_{\text{Curie-Weiss}} = -5.2 \text{ K}$  であった。詳細は当日報告する。

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

[2] N. Kanbayashi, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Inorg. Chem. Commun.* 21 (2012) 122.

[3] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* 86 (1997) 1973.

[4] 徳永正晴, 誘電体 (新物理学シリーズ 25) (1991) 11-12.