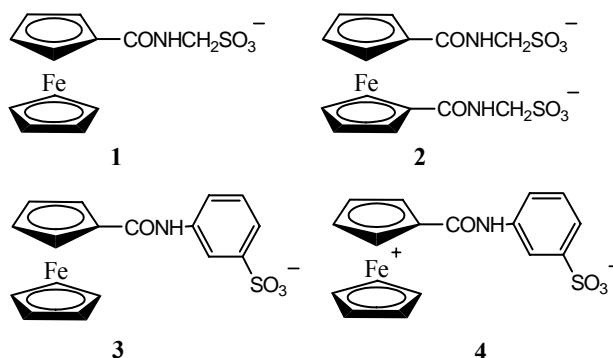


4P020 フェロセン誘導体アニオンを対イオンとして含む有機伝導体 -(BEDT-TTF)₄(Fc-(CONHCH₂SO₃)₂)·4H₂Oの構造と物性

(兵庫県立大院理) 古田圭吾, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一

【序】私たちは、機能性を持つ有機アニオンを合成し、有機伝導体におけるカウンターアニオンとして用いることを目的に研究を行っている。今年の日本化学会の春年会において、アニオン1、2の合成とそのTTF塩について報告したが、今回初めて2のBEDT-TTF錯体を得ることができたので報告する。また新しいアニオンとして1のメタンスルホン酸が*m*-ベンゼンスルホン酸に置き換わったアニオン3についても合成することができ、TTF塩およびフェロセン部分を酸化した中性Zwitterion 4も得られたのでこれについても報告する。



【実験】*o*-ジクロロベンゼン中で2の

Tetraphenylphosphonium 塩とBEDT-TTFを制御電流法を用いて電解することにより、針状のBEDT-TTF塩を得た。伝導度測定はこの単結晶試料を用いて四端子法により行った。磁化率測定は粉末試料を用いて2-300 Kで行った。

3は、フェロセンカルボン酸と3-アミノベンゼンスルホン酸をDCC, DMAP存在下ジクロロメタン中で2-3日攪拌することにより合成し、Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium (PPN)塩として得た。この塩と(TTF)₃(BF₄)₂との複分解によりTTF塩が単結晶として得られた。また、この塩をジクロロメタン中でヨウ素と反応させることにより、4をパウダーとして得た。

【結果】得られたBEDT-TTF錯体の単結晶のX線構造解析の結果を以下に示す：
(BEDT-TTF)₄(Fc-(CONHCH₂SO₃)₂)·4H₂O triclinic $P\bar{1}$,
 $a = 12.4375(5)$, $b = 16.7916(11)$, $c = 20.6340(16)$,
 $\beta = 96.1888(17)$, $\gamma = 103.4135(8)$, $\alpha = 111.3354(7)^\circ$, $V = 3815.6(4) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.80 \text{ g/cm}^3$, $R = 0.076$, $R_w = 0.063$. BEDT-TTF分子4つ、ジアニオン分子の半分が2つ、そして水分子4つが結晶学的に独立である。このようにBEDT-TTFとアニオンは、4 : 1塩であり、ジアニオンであることからBEDT-TTFは一分子当り+0.5の電荷をもつことになる。図1に示したように、ドナーシートと、2と結晶水からなるアニオンシートは*c*軸方向に交互に並んでいる。ドナーシート中には、二種類の結晶学的

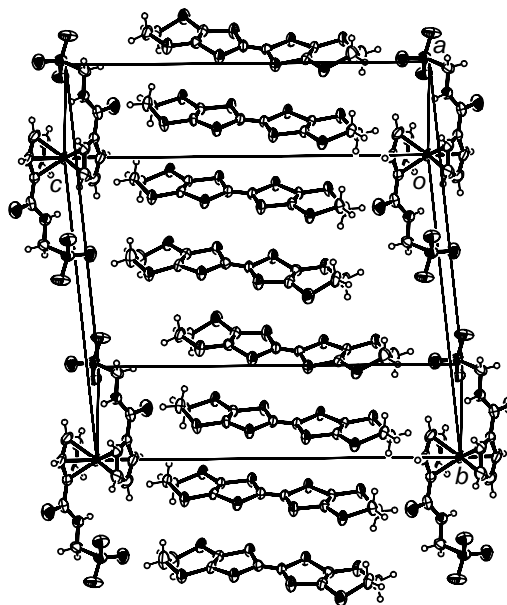


図1 -(BEDT-TTF)(Fc-(CONHCH₂SO₃)₂)·4H₂O 錯体の結晶構造

に独立な4量体があり(図3)、これがそれぞれ*b*軸方向にスタックしていて、*a*軸に沿ってはside-by-sideに相互作用して、結果として *-type*の二次元伝導シートを形成している(図2)。続いて各々の4量体に注目すると(図3)、中央の二つのBEDT-TTF分子(BとD)は、ほぼ平面なのに対し、両端の分子(AとC)は湾曲して中性状態のBEDT-TTF分子に近い。そのためこのBEDT-TTF錯体は電荷分離を起こしていると考えられる。それにもかかわらず、

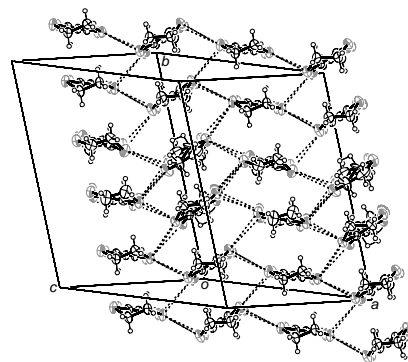


図2 BEDT-TTFの充填構造と分子間S...S接触(< 3.7)

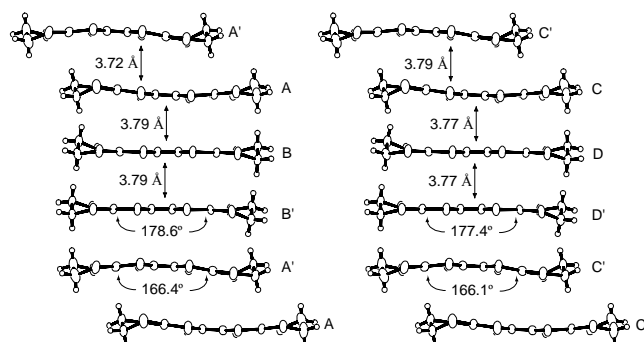


図3 BEDT-TTF 4量体の構造および平面間距離と分子内における四つの硫黄原子からなる平面の間の二面角

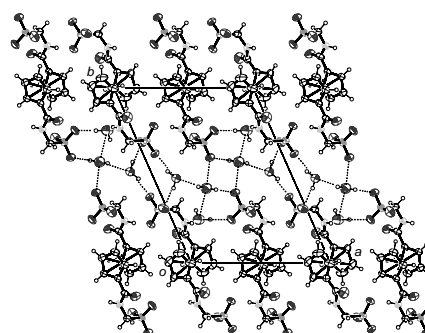


図4 アニオン層の構造(破線は水素結合)

伝導度は 0.16 S cm^{-1} 、活性化エネルギーが 0.11 eV と伝導度の比較的良好な半導体であった。磁化率測定を行ったところ、磁化率はあまり温度依存せず($5 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$)、低温部においてわずかなキュリーテール($C < 10^{-4} \text{ emu K mol}^{-1}$)が見えた。これにより、フェロセン部分は酸化されていないと考えられる。また、アニオン層では *c*軸に沿ってスルホ基と水分子からなる一次元水素結合鎖が見られた(図4)。

3のTTF塩のX線構造解析の結果を示す。結晶学データは以下のようにになっている。: (TTF)(Fc-CONHC₆H₄SO₃) triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.921(1)$, $b = 11.4033(13)$, $c = 12.0994(12)$, $\alpha = 102.646(3)$, $\beta = 99.743(2)$, $\gamma = 114.4666(13)^\circ$, $V = 1162.5(2) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.68 \text{ g/cm}^3$, $R = 0.076$, $R_w = 0.034$ 。TTFはface-to-faceの2量体を形成していて、アニオンに取り囲まれていた。アニオンは-N-H...O-S-水素結合によって二量化していた。

両性イオン4について磁化率測定を行ったところ、キュリー定数が $0.69 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、ワイス温度 -3.08 K であり、キュリー定数の値はフェロセンカチオンの値($0.72 \text{ emu K mol}^{-1}$)とほぼ一致していることから、フェロセン部分は+1価であると言える。

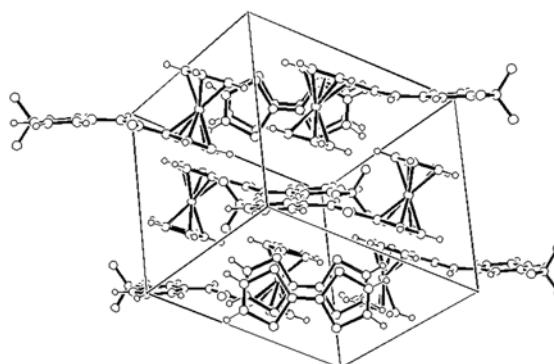


図5 3のTTF錯体の結晶構造