

## 1P014

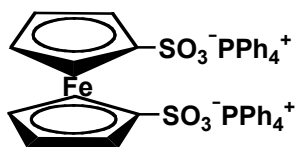
### 1, 1'-Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ジアニオンを構成成分とする電荷移動塩の開発

(兵庫県大院物質理) ○大西亮, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一

【序論】 当研究室では、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基を導入した様々な機能性有機アニオンをカウンターアニオンとして用いた有機磁性伝導体の研究を行っている。今までに TEMPO を含むアニオンをカウンターアニオンとして用いた BEDT-TTF 塩を 5 種類報告している。また、Ferrocene を

含むアニオンについても 2 種類の BEDT-TTF 塩を報告している。特に、Fig. 1 の塩はこのタイプの塩で初めて金属的なふるまいを見せた。しかし、70 K で金属-絶縁体転移(MI 転移)を起こした。今回我々は、表題ジアニオン(1)の電荷移動塩がより安定な金属であることを期待し、Fig. 1 で使われているアニオンよりもより小さな分子であることに注目した。その電荷移動塩の物性について報告する。

【結果と考察】 表題ジアニオン(1)は、論文の方法(参考文献 I)により合成し、tetraphenylphosphonium bromide と塩交換することにより、1, 1'-Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> として得た。構造の確認は X 線構造解析により行った (Fig. 2)。また、CV を測定したところ、1 の酸化電位は +0.82 V (V vs. SCE) で ET のそれよりも 0.3 V 程大きく、BEDT-TTF 塩中においてフェロセン部位は中性のままであると考えられる。



1

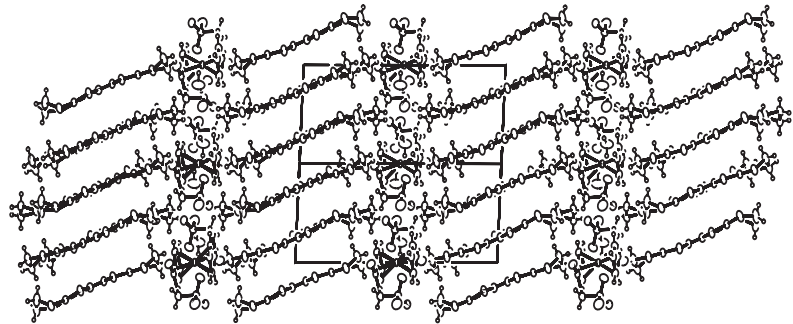


Fig.1 β''-(ET)<sub>2</sub>(Fc-(CONHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O

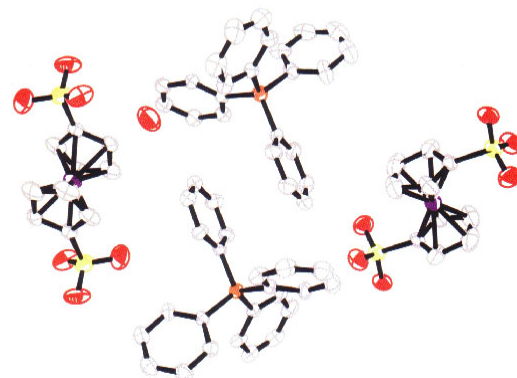


Fig.2 1,1'-Fe(CpSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ·

(TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と複分解を行ったところ、黒色板状結晶が得られた。その構造は Fig. 3a に示され、TTF とアニオンの存在比は 3:1 であった (R = 19 %)。c 軸方向に沿ってドナーシート、アニオンシートが交互に配列し、ドナー層では TTF の 2 次元配列が見られ (Fig. 3b)、TTF 間にはたくさんの S ⋯ S (< 3.7 Å) 接触が見られた。

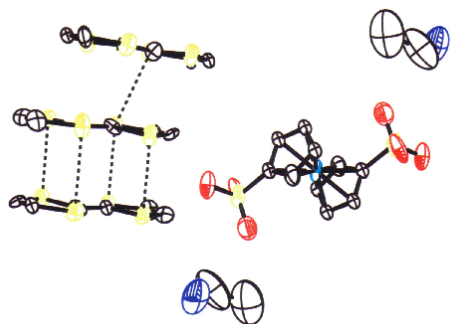


Fig.3a 1,1'-Fe(CpSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TTF)<sub>3</sub> ·

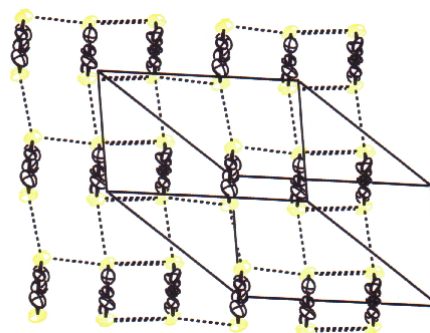


Fig.3b 2D stack of

次に、BEDT-TTF との電解を行ったところ、黒色の結晶が得られた。その伝導度は Fig. 4 に示されるように、半導体的挙動を示し、 $\sigma = 0.078 \text{ S cm}^{-1}$ 、 $E_a = 0.22 \text{ eV}$  であった。また、その磁化率を SQUID 磁束計により測定し、 $\chi T-T$  図を Fig. 5 に示した。 $C = 0.336 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -9.8 \text{ K}$  であった。前記の CV 測定の結果よりフェロセンは中性だと考えられるので BEDT-TTF から磁化が生じていると考えている。X線結晶構造解析については研究中である。

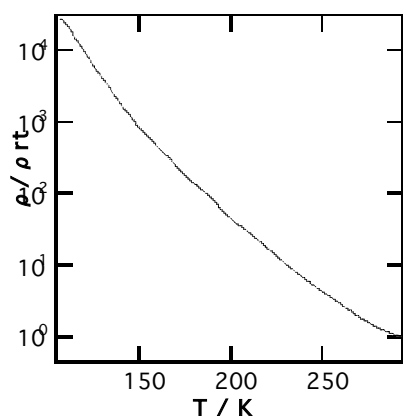


Fig.4 Resistivity of 1,1'-Fe(CpSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · (ET)

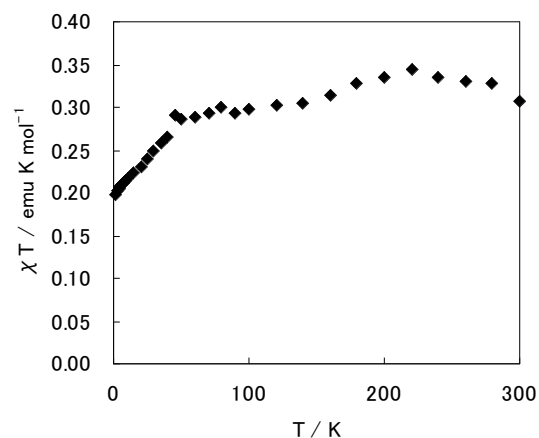


Fig.5 Susceptibility of 1,1'-Fe(CpSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · (ET)

【参考文献】

I G. R. Knox and P. L. Pauson J. Chem. Soc. (1958) p. 695