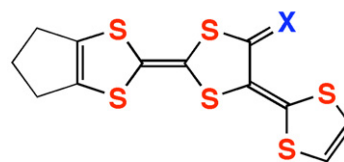


CP-TTFVS (VO) を用いた伝導体の伝導・磁気性質

(阪府大院理¹・阪府大院工²・CREST-JST³)○藤原秀紀^{1,3}・小池忠裕¹・林寿樹²・杉本豊成^{1,3}

【序】我々はこれまで屈曲型ドナーを用いた磁性伝導体の開発を行ってきた。その中で、 β "-(EDO-TTFVO)₂FeCl₄ や β -(EDT-DSDTFVSDS)₂FeBr₄ などが新しい反強磁性金属であることが見出されている。今回、シクロペンテノ基で置換した屈曲型ドナー、CP-TTFVS(**1**)および CP-TTFVO(**2**)を合成し、それらを用いたカチオンラジカル塩の結晶構造と伝導・磁気性質について検討したので報告する。

**1** X = S : CP-TTFVS**2** X = O : CP-TTFVO

【結果と考察】**1** はこれまでの方法に従い、ビス(シアノエチルチオ)置換した CP-TTF から 31%の収率で合成した。一方、酢酸水銀により **2** を **1** に変換する際、酢酸を用いると分解が起こり、生成物が得られなかったため、反応をクロロホルム中で行うことにより、39%の収率で **1** が得られた。PhCl/EtOH 中、電気分解法により作製された(**1**)₂AsF₆ の結晶構造を図 1 に示す。Crystal Data for (**1**)₂AsF₆: triclinic, *P*-1, $a = 7.3066(8)$, $b = 7.7059(7)$, $c = 15.747(1)$ Å, $\alpha = 102.455(2)$, $\beta = 90.699(3)$, $\gamma = 109.462(3)^\circ$, $V = 812.9(1)$ Å³, $T = 293$ K, $Z = 2$, $R = 0.035$, $R_w = 0.040$ 。NO₂SbF₆ を用いた化学酸化により得られた(**1**)₂SbF₆ も(**1**)₂AsF₆ と同形であった。ドナー分子は図 1b のように β 型に近い積層構造を形成し、比較的強く二量体化している(積層方向の重なり積分の比: $a1/a2 = 23.8/10.2$)。室温の電気伝導度は 1 S cm^{-1} 程度と比較的良好であるが、計算されたフェルミ面は擬一次元的であり、室温から半導体的挙動($E_a = 0.07 \text{ eV}$)を示した。磁化率の温度依存性は図 2 のように Bonner-Fisher モデル($J = -150 \text{ K}$)に従った。これは π スピンの二量体上に局在化したためと考えられる。

次に、CS₂/CH₃CN 中、**1** と FeBr₃ の化学酸化により作製された(**1**)₂FeBr₄•CS₂ の結晶構造を図 3 に示す。Crystal Data for (**1**)₂FeBr₄•CS₂: triclinic, *P*-1, $a = 8.8365(8)$, $b = 14.784(1)$, $c = 16.202(1)$ Å, $\alpha = 78.228(2)$, $\beta = 72.908(2)$, $\gamma = 80.807(2)^\circ$, $V = 1969.3(3)$ Å³, $T = 293$ K, $Z = 2$, $R = 0.043$, $R_w = 0.055$ 。ドナー分子は積層方向に二分子毎に分子の向きを変えて四量体を形成し、四量体間に CS₂ 分子を含みながらドナー層を構築している。結晶内では FeBr₄⁻イオンが CS₂ 分子の近傍に存在し、ドナー層内に少し入り込んでいる。電気伝導度は 2:1 組成では

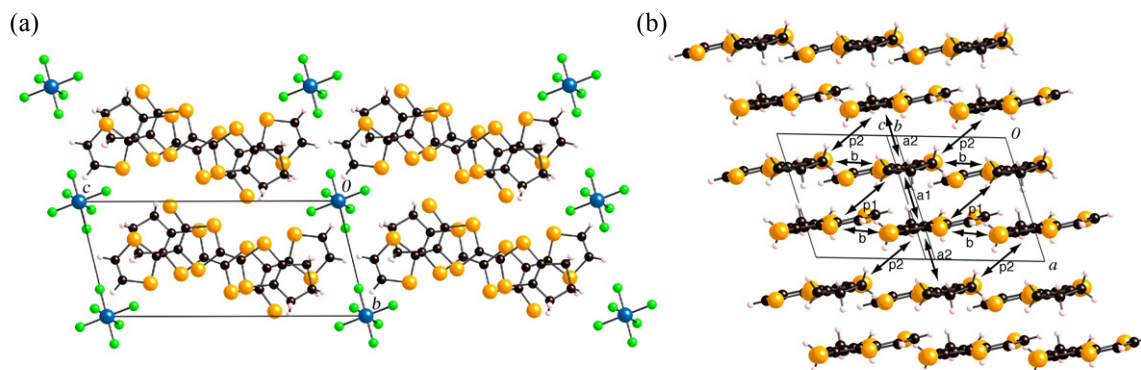


図 1 (**1**)₂AsF₆ の (a) 結晶構造と (b) ドナー配列 (重なり積分 ($\times 10^{-3}$): $a1=23.8$, $a2=10.2$, $b=0.86$, $p1=3.72$, $p2=3.95$)

あるが室温で $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と低く、0.2 eV の大きな活性化エネルギーを有する半導体的挙動を示した。SQUID による磁化率の測定結果より、10 K 以上では Curie-Weiss 則に従い ($C = 4.46 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = -9.8 \text{ K}$)、 FeBr_4^- イオンの d スピンは比較的強い反強磁性的な相互作用を示した。さらに 5 K 以下で反強磁性転移による磁化率の異方的な減少を示した。

一方、**1** の FeCl_3 による化学酸化により作製された 1:1 組成の $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ の結晶構造を図 4 に示す。Crystal Data for $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.3824(9)$, $b = 9.7177(13)$, $c = 11.8714(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.691(8)$, $\beta = 69.155(7)$, $\gamma = 84.123(8)^\circ$, $V = 1006.1(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $Z = 2$, $R = 0.067$, $R_w = 0.079$ 。電気分解法により作製された $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ も同形であった。結晶中でドナー分子は面間距離 3.37 \AA で強く二量化し、分子長軸方向にずれながら ab 面内で積層している。1:1 組成と強い二量化のため、室温の電気伝導度は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の小さな値であった。 $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ と $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ の磁化率の測定を行ったところ、いずれも室温から Curie-Weiss 的な温度依存性を示し、Weiss 温度はそれぞれ、 -5.5 , -13 K であった。また、 $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ の場合には、低温部で Curie-Weiss 則よりも小さな磁化率を示したが、1.9 K まで磁化率のピークは観測されなかった。一方、 $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ の場合には、 $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ と同様に低温部で Curie-Weiss 則からのずれを示し、5.5 K に磁化率のピークを与えた。磁氣的相互作用 J の計算を行ったところ、 J_{dd} , $J_{\pi d}$ 共に $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ ($J_{dd}=3.9 \text{ K}$, $J_{\pi d}=26.2 \text{ K}$) の方が $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ ($J_{dd}=3.3 \text{ K}$, $J_{\pi d}=19.8 \text{ K}$) よりも若干大きな値を与えた。チオン体 **1** よりもケトン体 **2** の方が若干分子が小さく、 $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ に比べて $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ の方が格子体積が小さくなっており ($\Delta V = -18 \text{ \AA}^3$)、その結果として分子間相互作用が大きくなり、 $\mathbf{2} \cdot \text{FeCl}_4$ の方が大きな J の値や負の Weiss 温度を示したものと考えられる。

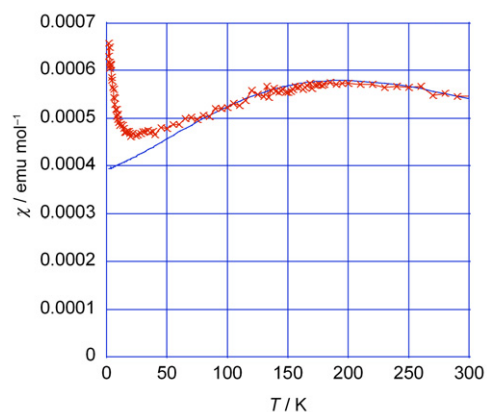


図 2 $(\mathbf{1})_2\text{AsF}_6$ の磁化率の温度依存性
青線: Bonner-Fisher モデル ($J = -150 \text{ K}$, $0.79 \text{ spin / formula unit}$)

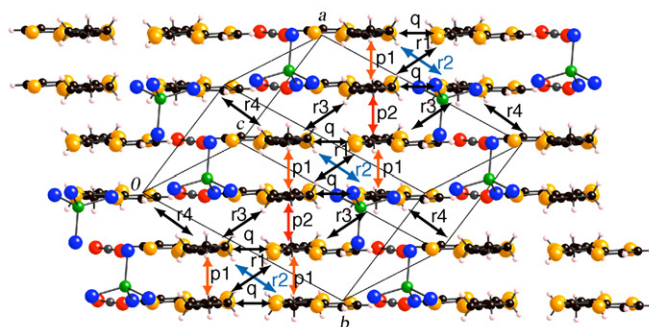


図 3 $(\mathbf{1})_2\text{FeBr}_4 \cdot \text{CS}_2$ の結晶構造 (重なり積分 ($\times 10^{-3}$): $p_1=19.0$, $p_2=31.7$, $q=-8.20$, $r_1=2.69$, $r_2=0.65$, $r_3=-6.08$, $r_4=1.30$)

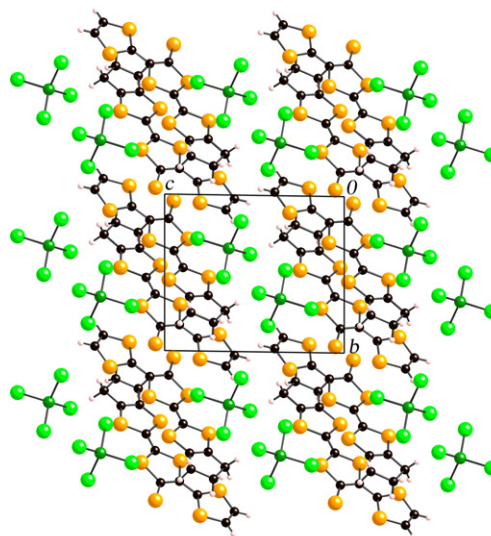


図 4 $\mathbf{1} \cdot \text{FeCl}_4$ の結晶構造