

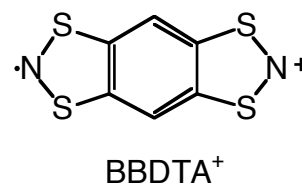
2P007

金ハロゲン化物アニオンを有する有機カチオンラジカル塩の
結晶構造と磁氣的性質

首都大学東京大学院理工学研究科

○藤田 渉・菊地 耕一

【序論】環状チアジラジカルは硫黄原子と窒素原子とを含む5員環構造を有し、かさ高い官能基を持たなくても化学的に高い安定性を有する。固体状態では分子間に S...S または S...N 原子間近接を介した強い相互作用が働き、興味深い磁気転移や構造相転移を示すことから、最近分子磁性物質の構成要素として有望であることが認識されつつある。最近我々はラジカルカチオン BBDTA⁺(= benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2] dithiazole, $S = 1/2$) について、様々な対アニオンを有する塩を作成し、系統的に検討を行っている。このカチオンは対アニオンの化学的性質に応じて、一次元配位高分子構造、ラダー構造、二次元格子構造などといった磁気ネットワークを形成し、強磁性相転移 (γ -BBDTA·GaCl₄; $T_c = 7.0$ K)、spin-Peierls 転移 (BBDTA·InX₄; $T_{sp} = 108$ K (Cl), 250 K (Br))、spin-Gap 転移 (BBDTA·X; $T_c = 180$ K (Cl), 100 K (Br)) などにおいて、従来の有機物質と較べて格段に高い磁気相転移温度を示す。本講演では BBDTA⁺と直線状の AuX₂⁻(X = Cl, Br, I)並びに平面状の AuX₄⁻(X = Cl, Br)等の反磁性アニオンを有する塩を調製し、それらの構造と磁氣的性質について報告する。



【結晶構造】BBDTA·AuX_nの単結晶は BBDTA·GaCl₄と TBA·AuX_nとを溶媒をアセトニトリルとして冷蔵庫中 (3 °C) 拡散法により調製した。表 1 にそれぞれの結晶構造パラメータを示す。図 1 に AuBr₂⁻塩における BBDTA⁺の分子配列を示す。

表 1. BBDTA·AuX_nにおける結晶構造パラメータ.

	AuCl ₂	AuBr ₂	AuI ₂	AuCl ₄	AuBr ₄
晶系	triclinic	triclinic	triclinic	Monoclinic	Monoclinic
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/m$
$a / \text{\AA}$	4.455(4)	7.275(5)	7.473(4)	8.136(8)	6.9530(5)
$b / \text{\AA}$	7.690(6)	9.541(9)	9.570(5)	16.880(9)	16.0777(5)
$c / \text{\AA}$	8.301(9)	9.892(6)	10.019(7)	6.885(4)	7.3750(7)
$\alpha / ^\circ$	85.477(4)	65.074(6)	67.525(3)	–	–
$\beta / ^\circ$	84.437(3)	72.731(4)	73.711(3)	99.126(3)	117.268(3)
$\gamma / ^\circ$	78.186(4)	74.153(4)	73.739(5)	–	–
R_1	0.0563	0.0717	0.0615	0.0591	0.0560
分子配列	二次元	ラダー	ラダー	二次元正方格子	二次元正方格子

図 2

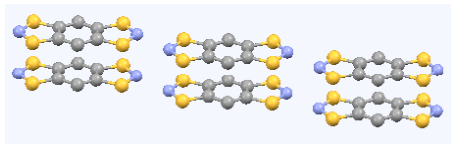


図 1

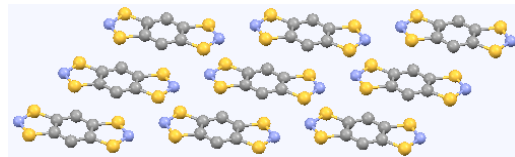


図 2

BBDTA⁺は face-to-face で二量化しており、二量体間は S⋯N 接触 (3.003 Å, 3.006 Å) によって結ばれ、*b* 軸方向にラダーを形成していた。直線状の対アニオンはラダーの上下左右に位置し、ラダーを隔離していた。AuI₂⁻塩はこれと同型であった。一方 AuCl₂⁻塩では BBDTA⁺分子は *a* 軸方向に等間隔に並んで π スタックカラムを形成し、

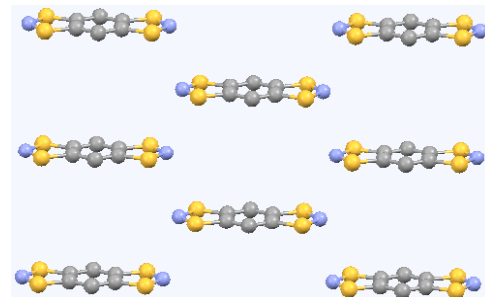


図 3

さらにカラム間の原子間近接 (S⋯N, 3.096 Å; N⋯N, 3.044 Å) により、*ab* 面と平行な二次元磁気シートを形成していた (図 2)。対アニオンはシート間に存在しており、この有機シートを磁氣的に隔離していると考えられる。AuBr₄⁻塩では図 3 に示すように BBDTA⁺間に比較的近い原子間距離 (S⋯N, 3.316 Å) を介した二次元正方格子状ネットワークを *ab* 面に形成していると考えられる。AuCl₄⁻塩における BBDTA⁺の分子配列は、AuBr₄⁻塩に類似の二次元正方格子構造を形成していた。

【磁氣的性質】 AuBr₂⁻並びに AuI₂⁻塩は二量化を反映して全測定温度領域で反磁性的であった。また、AuCl₂⁻並びに AuCl₄⁻塩は不安定であり、現在磁気測定を行うに足るサンプル量を得ることに成功していない。図 4 に AuBr₄⁻塩における常磁性磁化率の 2–300 K での温度依存性を示す。300 K での $\chi_p T$ 値は 0.186 emu K mol⁻¹ であったことから、BBDTA⁺間には反強磁性的相互作用が優勢に働いていると言える。 χ_p 値は温度の減少に伴い、ゆるやかに上昇し、120 K 付近にブロードな極大となった後、

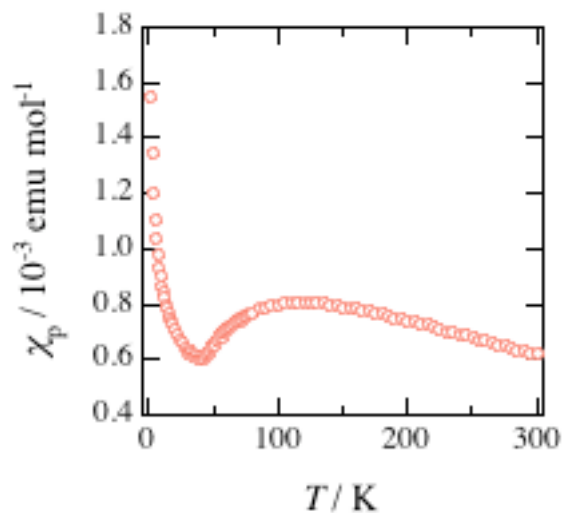


図 4

減少に転じた。42 K 付近に磁気相転移に由来すると思われる不連続点が認められた。尚、この相転移に伴い、結晶軸に関する磁気異方性は認められなかった。当日は EPR スペクトルの温度依存性から、この転移について議論を行う予定である。