

4P-047

TP-EDTT と常磁性アニオンの錯体の作製

(京大院理¹、京大低物セ²) 西村翼¹、西駿明¹、石川学²、中野義明²、矢持秀起²

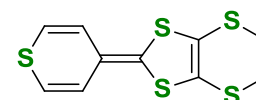
The Cation Radical Salt of TP-EDTT with Paramagnetic Anions

(¹Dept. of Chem., Grad. School of Sci., Kyoto Univ., ²Res. Center for Low Temp. and Mater. Sci., Kyoto Univ.)

Tsubasa Nishimura¹, Toshiaki Nishi¹, Manabu Ishikawa², Yoshiaki Nakano²,
and Hideki Yamochi²

【序】

TTF 誘導体はその π 共役系内にカルコゲン原子を持つために、分子面に垂直な方向に加えて分子短軸方向にも相互作用を示す。我々は、そのような TTF 誘導体である ET 分子と、分子面に垂直な方向および分子長軸方向に相互作用を持つ BTP 分子の部分構造を併せ持ち、3 方向に相互作用を示す TP-EDTT 分子について検討し、これまでにいくつかの錯体を得た[1, 2]。今回は、導電性と対成分の持つ局在スピンの相互作用発現を目指して TP-EDTT と常磁性アニオンである FeCl_4 の錯体を検討した。



TP-EDTT

【実験、結果と考察】

試料作製: TP-EDTT と $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{FeCl}_4$ を、それぞれベンズニトリルとエタノールの混合溶媒に溶かした。これらを直接混合することにより暗緑色粉末試料を得た。また、H 型セルを用いた電解合成も行った。この場合、ドナーと支持電解質の溶液をそれら同士が直接接触しないように少量ずつセルに加えた後、エタノールを加え、これを通して両溶液がつながる様にした。定電流電解(0.5 μA)を行い、黒色棒状、および黒色針状の結晶を得た。

結晶構造解析: 電解法で得た黒色棒状の結晶について X 線構造解析を行った。ドナー、および、アニオン各 1 分子が結晶学的に独立であり、既報の $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$ [2] と同形であった (図 1)。カラム内の積層様式は head-to-tail 型で、強く二量化しており、ダイマー内は

ring-over-ring、ダイマー間は ring-over-atom の形で積層していた (図 2)。ドナーカラム間、および、チオピラン環の硫黄とアニオンとの短距離接触は見られなかったが、1,3-ジチオール環の硫黄とアニオンの塩素の間に van der Waals 半径(vdW)の和(3.55 Å)よりも短い接触(3.531(2) Å)が見られた。またチオピラン環、および、エチレンジチオ基の水素とアニオンの塩素の間にも短距離接触が見られた(それぞれ 2.668(1), 2.891(1) Å; vdW の和 = 2.95 Å)。

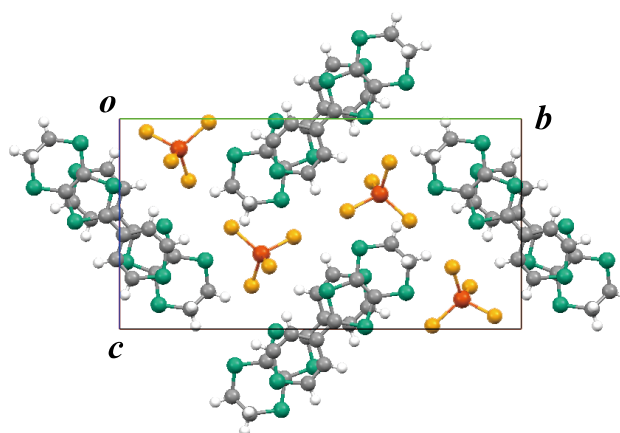


図 1 (TP-EDTT) FeCl_4 の結晶構造の a 軸投影図 (結晶学的データ: $P2_1/c$, $a = 6.9996(8)$, $b = 21.918(2)$, $c = 11.45(1)$ Å, $\beta = 91.787(2)^\circ$, $V = 1758.77(3)$ Å³, $Z = 4$)

