3P069　κ-(BETS)$_2$B(CN)$_4$の構造と物性

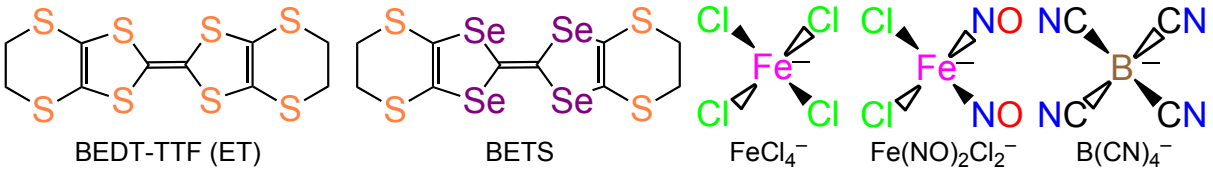
（阪大院・理[1]，兵庫県立大院・物質理[2]）○圷広樹[1]，山田順一[2]，中辻慎一[2]，中澤康浩[1]

Structure and properties of κ-(BETS)$_2$B(CN)$_4$

(Osaka Univ.[1], Univ. of Hyogo[2]) ○Hiroki Akutsu[1], Jun-ichi Yamada[2], Shin'ichi Nakatsuji[2], Yasuhiro Nakazawa[1]

この 20 年の間に、様々な有機磁性伝導体が作成され、常磁性金属、強磁性金属、反強磁性金属、常磁性超伝導体、反強磁性超伝導体などが開発された。これらのうちでもっとも興味深い系は、λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$ のシリーズである。非磁性伝導体のλ-(BETS)$_2$GaCl$_4$ が 6 K で超伝導を示すのに対して、同型の磁性伝導体λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$ は 8 K で金属-絶縁体(MI)転移を示すと同時に反強磁性に転移する。そこで長い間、Colossal Magnetoresistance (CMR)と同様な機構、すなわち、反強磁性的にオーダーした鉄原子の周期ポテンシャルに伝導π電子が引きずられて絶縁化すると考えられて来た。ところが 2009 年の東邦大学の西尾等の熱容量測定がこの仮説をひっくり返した。伝導π電子は反強磁性に転移しているものの、鉄は転移温度以下でも常磁性のままであり、反強磁性に転移していないことを明らかにした。つまり、λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$ の MI 転移の機構は CMR では説明できないことになる。「なぜ磁性金属の時だけ絶縁化するのか？」研究は振り出しに戻ったとも言える。

物理では様々な研究がなされているが、今のところこの疑問を解決するような実験成果は出ていない。一方、化学では研究は完全にストップしているのが現状である。そこで、化学的なアプローチでこの疑問を解決しようという研究を、ひょうご科学技術協会からの 2013 年度学術研究助成によりスタートさせた。具体的には、FeCl$_4^-$ (s = 5/2)とはスピン数の異なる Fe(NO)$_2$Cl$_2^-$ (s = 3/2)の tetraphenylphosphonium 塩を作成し、BETS と電解し、λ-(BETS)$_2$Fe(NO)$_2$Cl$_2$ を得ることが目的であった。PPh$_4$[Fe(NO)$_2$Cl$_2$]は得ることが出来たが、Fe(NO)$_2$Cl$_2^-$がとても不安定で、BETS との電解がうまく行かなかった。本ポスターでは PPh$_4$[Fe(NO)$_2$Cl$_2$]について報告する。また、昨年の分子科学討論会において、κ-(BEDT-TTF)$_2$B(CN)$_4$ が報告された[1]。そこで我々は、κ-(BETS)$_2$B(CN)$_4$ およびλ-(BETS)$_2$B(CN)$_4$ の電解結晶作成を試みたが、今のところκ-(BETS)$_2$B(CN)$_4$ のみが得られている。構造と物性について報告する。



PPh$_4$[Fe(NO)$_2$Cl$_2$]

PPh$_4$[Fe(NO)$_2$Cl$_2$]は文献[2, 3]に従って、(NH$_4$)$_2$[Fe$_4$S$_3$(NO)$_3$]から合成した[4]。FAB$^-$ Mass スペクトルにて、Fe(NO)$_2$Cl$_2^-$の分子量 m/z = 186 を確認した。X 線結晶構造解析を行った。図 1 に分子構造を示す。PPh$_4$[Fe(NO)$_2$Cl$_2$]は AsPh$_4$[Fe(NO)Cl$_3$]と同型であっ

た[3]。-Cl4 と-N1O1 はオーダーしているが、それ以外はディスオーダーしていて、-NO と-Cl が同じ位置に半分ずつ存在している。-N1O1 は直線的であった。一方、ディスオーダーしている-NO については、Fe-N-O = 180°, Fe-N = 1.69 Å, N-O = 1.12 Å の制限をかけて精密化したため、配座の議論は出来なかった。磁化率の測定を行ったところ、Curie-Weiss 則に従い、C = 1.633 emu·K/mol、θ = -2.3 K であった。C の値は、3.000 (s = 4/2)や 1.000 (s = 2/2)よりも 1.875 (s = 3/2)に近いことから、Fe はハイスピンの d^7 であることが分り、つまり Fe(I)であった。しかし、$PPh_4[Fe(NO)_2Cl_2]$ は不安定で、有機溶媒中では徐々に $PPh_4[FeCl_4]$に変化した。BETS との電解では電荷移動塩を与えなかった。また、TTF 塩を得るため、$(TTF)_3(BF_4)_2$ の黒茶色のアセトニトリル溶液と $PPh_4[Fe(NO)_2Cl_2]$の暗赤色のアセトニトリル溶液を混合すると、溶液はすぐに薄い黄色になった。$PPh_4[Fe(NO)_2Cl_2]$によって TTF^+が TTF^0 へ還元されたのではと考えている。

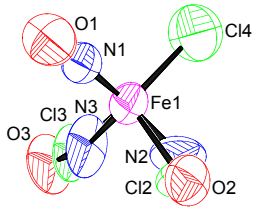


図 1 $PPh_4[Fe(NO)_2Cl_2]$中の $Fe(NO)_2Cl_2^-$の分子構造

κ-$(BETS)_2B(CN)_4$

κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2B(CN)_4$ [1] の電解法と同様に、1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (HMIM[$B(CN)_4$])と BETS との電解により、板状晶が得られた。X 線構造解析の結果、κ-$(BETS)_2B(CN)_4$ であった。λ-$(BETS)_2B(CN)_4$ は今のところ得られていない。結晶構造とドナー配列を図 2 に示す。今のところ小さな結晶しか得られていないため、伝導度測定にはモンゴメリ法、つまり、電流端子 2 つを結晶の表に、電圧端子 2 つを裏に貼って測定した。結果を図 3 に示す。室温から 250 K ぐらいまで、抵抗は緩やかに減少するが、その後ジャンプがあり、その後は 50 K ぐらいまで緩やかに、その後はやや急激に減少する。250 K でのジャンプにはヒステリシスがある。予備的な SQUID 測定の結果、1.8 K までは超伝導転移を示さなかった。詳細は当日報告する。

本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会の学術研究助成により行われた。

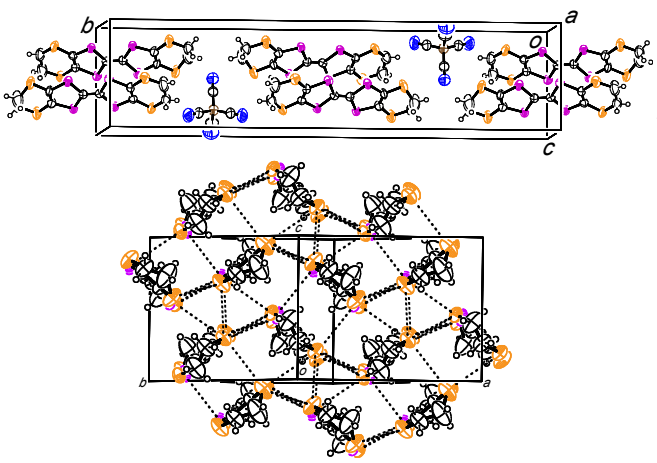


図 2 κ-$(BETS)_2B(CN)_4$ の結晶構造(左)とドナー配列

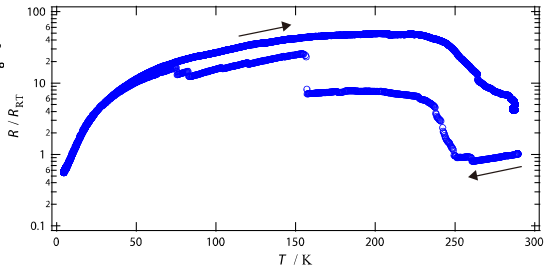


図 3 κ-$(BETS)_2B(CN)_4$ の電気抵抗率の温度依存性

[1] 吉田幸大，伊東裕，前里光彦，清水康弘，平松孝章，齋藤軍治，分子科学討論会 (2013) 3P046.
[2] W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried, E. Vilsmaier, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3184-3187.
[3] L. L. Martin, G. D. Fallon, B. Wu, *Acta Crystallogra. Sect. E*, **2004**, *60*, i37-i39.
[4] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, Synth. Met. 86 (1997) 1973.