

安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体のカチオンラジカル塩を用いた磁性伝導体の開発

(大阪府立大院・理) ○堀切 一樹, 藤原 秀紀

Development of new magnetic conductors using cation radical salts of TTF derivatives containing a stable organic radical

(Grad. School of Sci., Osaka Pref. Univ.) ○HORIKIRI, Kazuki; FUJIWARA, Hideki

【序】テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体は各種アニオン分子とカチオンラジカル塩を形成し、金属や超伝導などの良好な伝導挙動を示す。中でも磁性遷移金属アニオンを用いた塩では、TTF 部位上の π 伝導電子と遷移金属の磁性スピンの共存し、両者の間に π -d 相互作用と呼ばれる磁気的相互作用が存在した場合、特異な物性が表れることが知られている。しかしながら、これまでのカチオンラジカル塩の場合では、 π 電子と d スピンが異なる分子上に存在しており、強い π -d 相互作用を発現するのは困難であった。

そこで当研究室では、伝導電子と磁性スピンを同一分子上に存在させることで、より強い相互作用を発現させることを目標に研究を行ってきた。その中で、我々は磁性部位として安定有機ラジカルを用いた磁性伝導体に着目した。そして磁性遷移金属アニオンとのカチオンラジカル塩を形成することにより、TTF 部位の π 伝導電子、安定有機ラジカルの局在スピン、アニオン分子上の d 局在スピンという三種のスピンの共存することによる特異な伝導・磁気物性の発現を目指した。今回、EDT-TTF と 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-yloxy radical とをビニレンスパーサーを用いて結合させた分子 **1**¹⁾を用い、 MCl_4^- ($M = Fe, Ga$) とのカチオンラジカル塩を作製し、その構造と各種物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】ドナー分子 **1** と TEA $\cdot MCl_4$ ($M = Fe, Ga$) を DCE / EtOH (1 : 9) 混合溶媒に溶解させ、室温下にて 0.4 μA の定電流を流すことで電解酸化を行った。その結果、1 : 1 組成のカチオンラジカル塩(**1**)(MCl_4^-) (Fe 塩 : $M = Fe$, Ga 塩 : $M = Ga$) が得られた。これらの結晶に対し、単結晶 X 線構造解析を行った。Fe 塩, Ga 塩は同型であり、結晶系は monoclinic、空間群は $P2_1/n$ であった。どちらの場合もドナーとアニオンは 1 : 1 塩を形成しており、TTF は完全な 1 電子酸化状態にある。図 1 に示すように MCl_4^- アニオンはドナー分子の横に位置し、Cl-S 間には 3.34 Å (Fe 塩) 3.37 Å (Ga 塩) の短い接触がみられる。

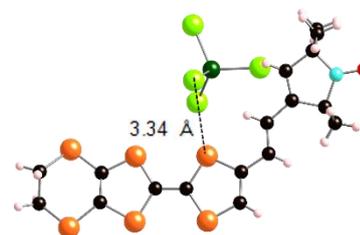
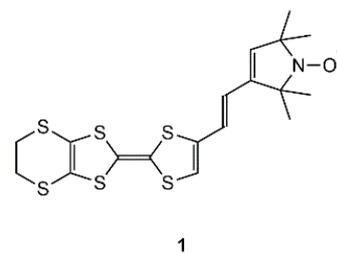


図 1. Fe 塩の分子構造

Crystal System	Fe塩	Ga塩
monoclinic	monoclinic	monoclinic
Lattice Parameters	$a = 7.222(4)$ Å $b = 20.155(9)$ Å $c = 18.918(9)$ Å $\beta = 95.804(7)^\circ$ $V = 2735(3)$ Å ³	$a = 7.217(4)$ Å $b = 20.140(9)$ Å $c = 18.898(9)$ Å $\beta = 95.825(7)^\circ$ $V = 2738(3)$ Å ³
Space Group	$P2_1/n$ (#14)	$P2_1/n$ (#14)
Z value	4	4
D_{calc}	1.594 g / cm ³	1.626 g / cm ³
F_{000}	1332.00	1352.00
μ (MoK α)	14.124 cm ⁻¹	18.657 cm ⁻¹
R ($> 2.00\sigma(I)$)	0.1488	0.1664
wR ($> 2.00\sigma(I)$)	0.0555	0.1550

図2にFe塩の結晶構造を示す。Cl-S (TTF), Cl-O (NO radical), S (TTF)-O (NO radical)間の最短距離はそれぞれFe塩の場合は3.34, 4.07, 2.97 Å、Ga塩の場合は3.37, 4.07, 2.97 Åであり、結晶全体にわたる分子間相互作用の発現が期待される。図3に示すように結晶中において、これらの塩のドナー分子はa軸方向に一次的に積層している。TTF部位の硫黄原子間の最短距離はFe塩の場合、 $a_1 = 3.43$, $a_2 = 3.98$ Å、Ga塩の場合、 $a_1 = 3.43$, $a_2 = 3.99$ Å、拡張ヒュッケル法により求めたドナー分子間の重なり積分は、Fe塩の場合 $a_1 = 43.7$, $a_2 = 0.0549$ ($\times 10^{-3}$)、Ga塩の場合 $a_1 = 41.9$, $a_2 = 0.598$ ($\times 10^{-3}$)であった。これらの重なり積分値から、TTF部位は非常に強く二量化していることが分かった。

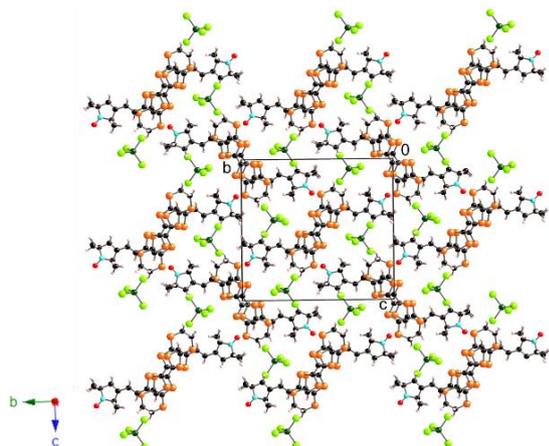


図2. Fe塩の結晶構造

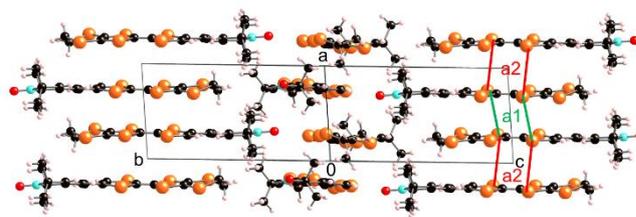


図3. Fe塩におけるドナー分子の積層構造

これらの単結晶について、磁化率の温度依存性を測定した。測定は1.9 K~300 Kまで、10000 Oeの磁場を印加して行った。Ga塩において、室温付近から低温まで $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ 程度の χT 値を示した。そのため、室温近傍ですらTTF部位上の π 電子は強く二量化したシングレット状態を形成していることが分かった。一方、NOラジカル間の相互作用はほとんど見られなかった。

次に、Fe塩について磁化率の温度依存性を測定した。その χT 値の温度依存性を図4に示す。室温付近では χT 値は $4.61 \text{ emu K mol}^{-1}$ を示し、高スピン状態の Fe^{3+} のdスピンとNOラジカルのスピンを合わせた値 $4.75 \text{ emu K mol}^{-1}$ とほぼ一致している。キュリーワイスフィッティングからは低温部で -2.3 K 程度の反強磁性相互作用の存在を示している。結晶中で、 FeCl_4^- アニオン間に短い接触は存在していないため、 π 電子ダイマーやNOラジカルを介しての反強磁性的な相互作用が生み出されていると考えられる。

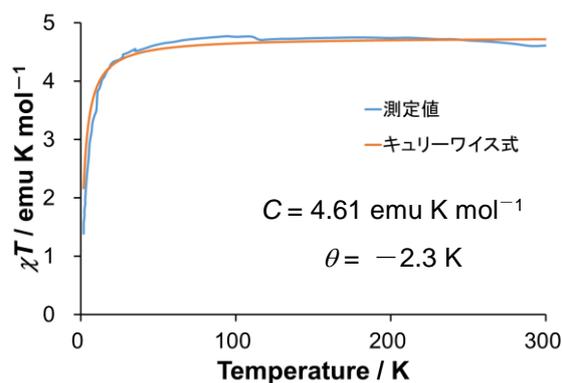


図4. Fe塩の χT 値の温度依存性