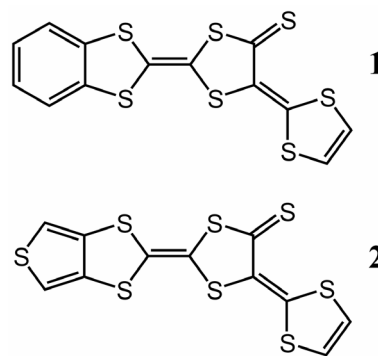


(阪府大先端研・CREST・阪府大院工) ○鎌田洋輔、松本拓也、平岡崇志、杉本豊成、
野口 悟、中澄博行

[序]

我々はこれまでに、TTF 骨格に $\text{C}=\text{O}$ 基あるいは $\text{C}=\text{S}$ 基と 1,3-ジチオール基が導入された新しいドナー分子、テトラチアフルバレノキノン (チオキノン) -1,3-ジチオールメチドを合成し、それらを用いて種々の銅イオン塩および鉄イオン塩の作成および結晶構造・電気伝導・磁気性質について検討してきた[1]。その中で、最近、エチレンジチオテトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド



の FeBr_4 塩において、 FeBr_4 イオンの $\text{Fe(III)} d$ スピンが、上記のドナー分子のカラム層の伝導性 π 電子を介して、1 K 付近で強磁性秩序化することが見出された[2]。最終目標である、強い $\pi-d$ 相互作用をする分子性強磁性金属の合成を目指して、今回新たなドナー分子としてベンゾーおよびチエノー置換テトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド (**1**, **2**) を合成した。ここでは、**1** の FeX_4 塩および GaX_4 塩 ($\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeX}_4$, $\mathbf{1}_2 \cdot \text{GaX}_4$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の作成、結晶構造および電気伝導・磁気性質について報告する。

[方法、結果]

$\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeCl}_4$ および $\mathbf{1}_2 \cdot \text{GaCl}_4$ は、 $\text{NET}_4\text{FeCl}_4$ あるいは $\text{NET}_4\text{GaCl}_4$ の指示塩を含むクロロベンゼン/エタノール (9:1/v/v) 中、**1** の定電流電解法により、黒色の針状晶として得られた。 $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeCl}_4$ の結晶構造を図 1 に示す。この結晶は **1** の伝導層と FeCl_4^- イオンの磁性層とが交互に分離して積層した構造をとっている。**1** 分子はチオカルボニル基を逆方向に向け、さらに分子の長軸方向を交互に反転させながら a 軸方向に二次元的に積層する。カラム間に密接なコ

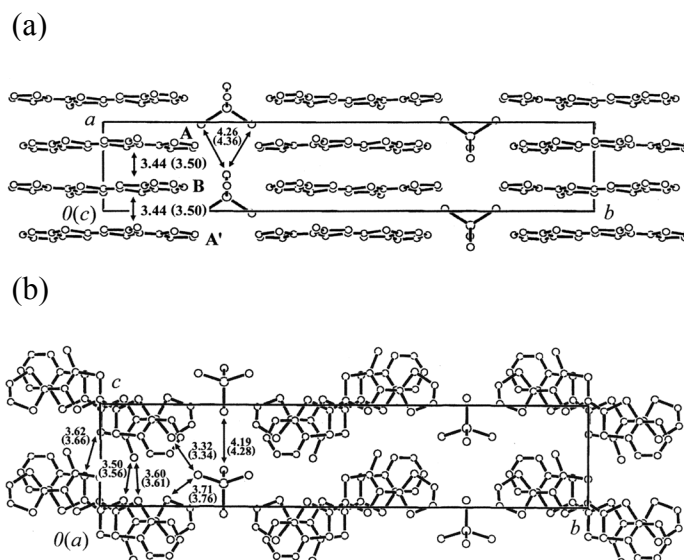


図 1. $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeCl}_4$ の結晶構造: (a) サイドおよび (b) トップ図

ンタクトが存在し、S···S 間の距離は 3.62、3.50、3.60 Å であった。また、FeCl₄ の Cl 原子と **1** の 1,3-ジチオール基の S 原子間の距離は 3.32、3.71 Å であり、S 原子と Cl 原子のファンデルワールス半径の和より長いことにより、密接なコンタクトは存在しない。さらに、隣接した FeCl₄ イオンの Cl 原子同士の距離は 4.26 Å であった。ドナーのカラム間の面間距離は 3.50 Å であり、重なりの良い均一なスタッキング構造を形成している。

この結晶の室温電気伝導度は 20 S cm⁻¹ であり、約 200 K までは金属的な伝導挙動を示した (図 2)。200 K 以下では半導体的となるが、その活性化エネルギーは 10.4 meV と小さい。常磁性磁化率(χ_P)の温度依存は、 $\chi_P = C/(T - \theta) + \chi_\pi$ (C はキュリー一定数で、4.6 emu K mol⁻¹; θ は FeCl₄ イオンの Fe(III) d スピン間相互作用のワイス温度で、-3.2 K; χ_π は **1** の伝導に關与する χ_P で、 3.5×10^{-3} emu · mol⁻¹) の式に従った。(図 3)。 θ 値が小さい負の値であることより、Fe(III) d スピン間の相互作用は弱い反強磁性的であることを示す。

一方、**1**₂·GaCl₄ の結晶構造は **1**₂·FeCl₄ のそれと極めて類似している。従って、**1**₂·GaCl₄ の伝導性質 (室温電気伝導度は 5.4 S cm⁻¹、約 200 K 以上で金属的で 200 K 以下では半導体的伝導 (活性化エネルギー: 6.9 meV)) と **1**₂·FeCl₄ のそれとは同様であった。**1** の FeBr₄ 塩も最近得られたので、その結晶構造および伝導・磁気性質についても報告する。

[文献]

- [1] T. Matsumoto, T. Sugimoto et al., *J. Mater. Chem.*, **11**, 2089 (2001); *J. Solid state Chem.*, **168**, 408 (2002); *Inorg. Chem.*, in press.
- [2] T. Matsumoto, T. Sugimoto et al., *Inorg. Chem.*, **41**, 4763 (2002); S. Noguchi, T. Matsumoto, T. Sugimoto et al., submitted to *Physica B*.

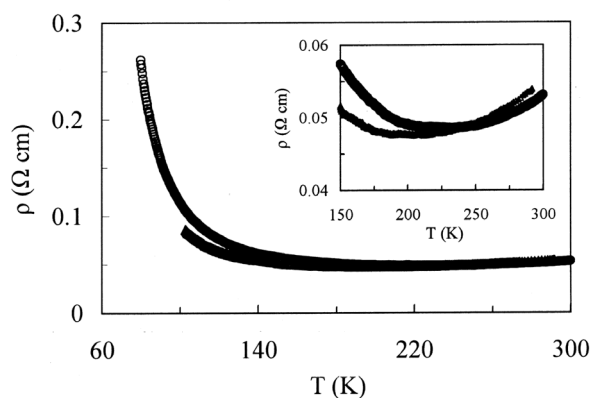


図 2. **1**₂·FeCl₄ (○) と **1**₂·GaCl₄ (△) の電気伝導度の温度依存

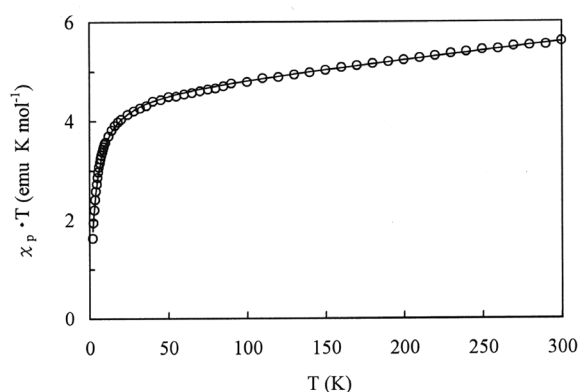


図 3. **1**₂·FeCl₄ の常磁性磁化率(χ_P) × 温度 ($\chi_P \cdot T$) の温度依存