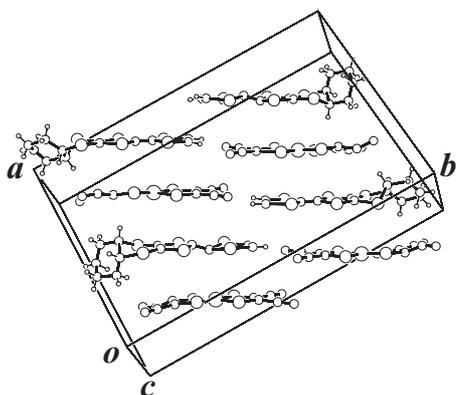
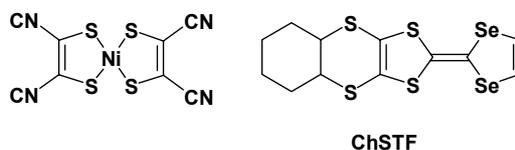


[M(mnt)₂]⁻ (M=Ni^{III}, Co^{III})を構成成分とする新規磁性有機導体の構造と物性

(東工大院理工) ○中嶋秀康・勝原真央・森 健彦

【序】最近、交互積層型電荷移動錯体におけるフェリ磁性が注目を集めている。本研究では、磁性イオンを持つ有機アクセプターとして平面構造を持つ[M(mnt)₂]⁻ (M=Ni, Co)を選択し、さまざまな TTF 系有機電子ドナーと電解結晶成長を行った。

これまでに我々が合成した mnt 系電荷移動錯体のうち、(ChSTF)[Ni(mnt)₂]では 1:1 の交互積層型のカラムがみられ(Fig. 1)、55 K 以下での χT の上昇と 9 K 以下での磁気転移が観測された。(Fig. 2)



triclinic, $P(-1)$,
 $a = 17.43(1)$, $b = 24.69(4)$, $c = 6.081(4)$ Å
 $\alpha = 17.43(1)$, $\beta = 24.69(4)$, $\gamma = 6.081(4)^\circ$
 $V = 2612(4)$ Å³

Fig. 1 (ChSTF)[Ni(mnt)₂]の結晶構造

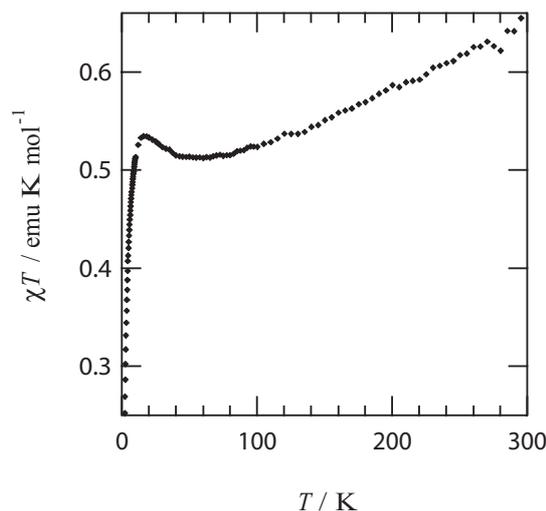
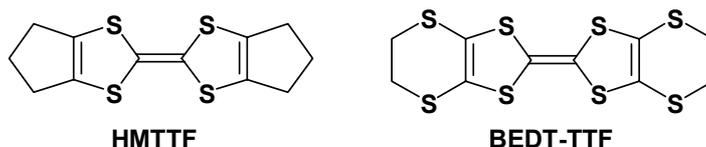


Fig. 2 (ChSTF)[Ni(mnt)₂]の χT - T プロット

ニッケル錯体においては、ねらい通りの交互積層型が実現されたが、 $S = 1$ のスピンを持つ可能性のあるコバルト錯体では、得られた (ChSTF)[Co(mnt)₂]、(TTM-TTP)[Co(mnt)₂]、(C₂TEO-TTP)[Co(mnt)₂]は、すべてコバルト錯体が二量化した構造となった。

今回、mnt 系において新たに 2 種類の新規電荷移動錯体、(HMTTF)[Ni(mnt)₂]、(BEDT-TTF)[Co(mnt)₂]を合成し、その結晶構造解析に成功したので報告する。



【結果】(HMTTF)[Ni(mnt)₂]は、(ChSTF)[Ni(mnt)₂]と同様の 1:1 の交互積層型電荷移動錯体となった。そのカラム内では、ドナーとアクセプターは分子短軸方向にずれてβ”構造に類似した交互積層構造をとっている。(Fig. 3)

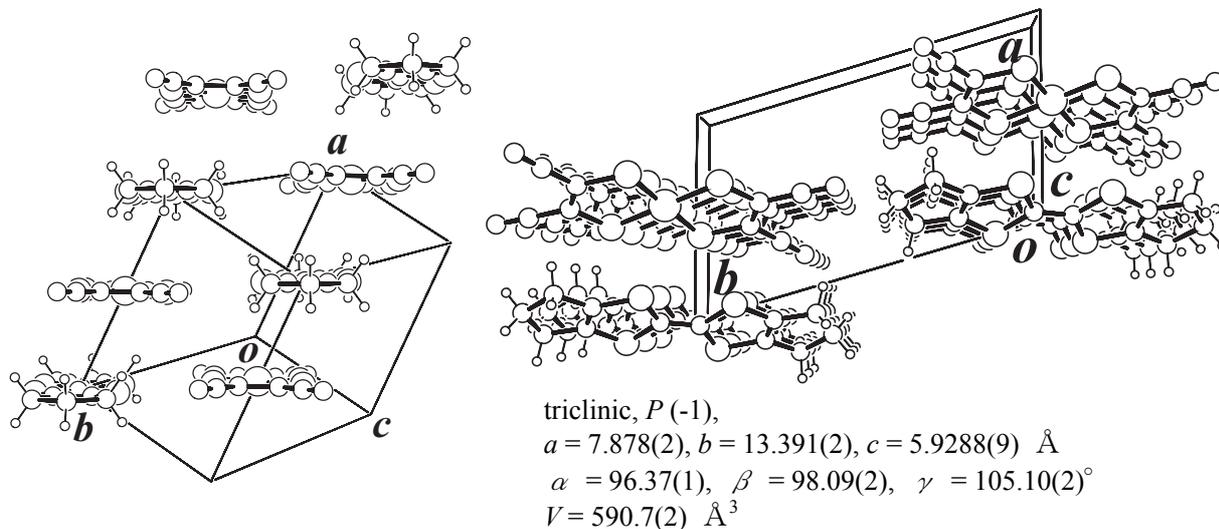


Fig. 3 (HMTTF)[Ni(mnt)₂]の交互積層型結晶構造

(BEDT-TTF)[Co(mnt)₂]では、コバルト原子に配位結合している硫黄原子が隣接分子のコバルト原子にも結合しており、アクセプターであるコバルト金属錯体が一次元鎖を形成しているような構造であることがわかった。これまで、コバルト錯体を含む錯体がすべて二量化していたが、この物質の構造はそれとは異なっていることがわかった。またドナーである BEDT-TTF は、積層というよりもむしろ分子短軸方向に並んでいる構造をしていた。(Fig. 4)

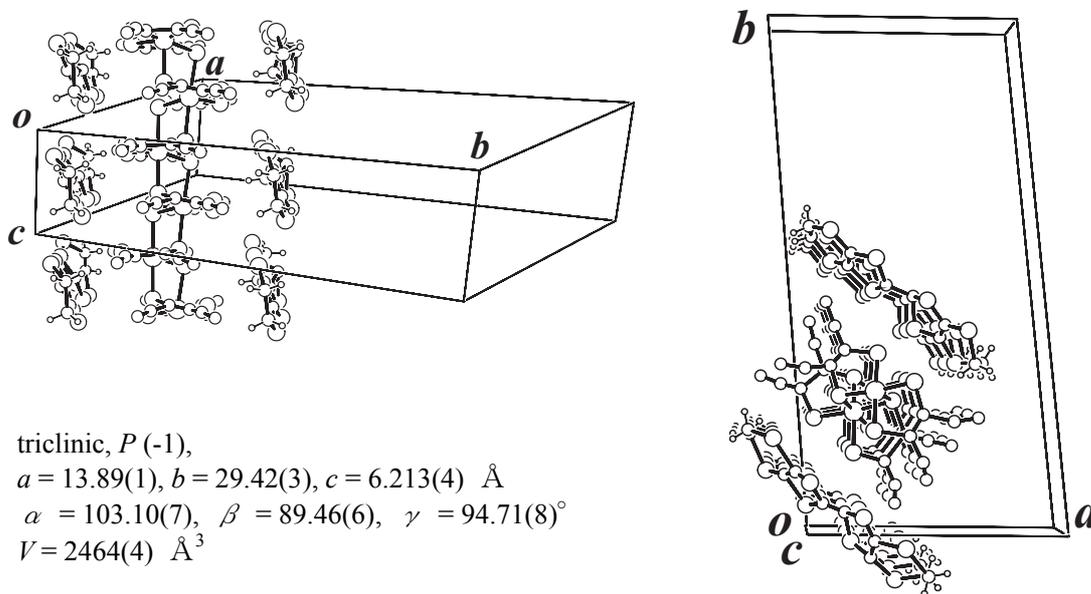


Fig. 4 (BEDT-TTF)[Co(mnt)₂]の一次元鎖構造

今後、四端子法によって伝導的性質を、SQUID を用いて磁氣的性質を測定する予定である。