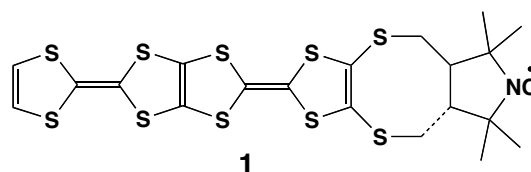


PROXYL ラジカルを有する TTP ドナーの カチオンラジカル塩の構造と物性

(分子研¹・JST, CREST²・東大院理³) ○藤原秀紀^{1,2}・崔 亨波^{1,2}・李 夏珍¹・
小林速男^{1,2}・藤原絵美子³・小林昭子³

【序】我々はこれまで伝導性と磁性の両方を併せ持つ磁性伝導体の開発に注目し、安定有機ラジカルを結合させた各種 π 拡張型ドナーを合成し、その構造と物性について報告してきた。その中で、最近、PROXYL ラジカルを有する TTP 誘導体を幾つか合成し、それらのカチオンラジカル塩の構造と物性について検討したところ、伝導電子と局在スピンの共存しながら高い伝導性を有することが明らかとなった。¹ 今回、PROXYL ラジカルを有する TTP ドナー (1) の 1:1 の組成を有する FeCl_4 塩と GaCl_4 塩の構造と伝導性、磁性について検討したので報告する。



【結果と考察】 FeCl_4 塩と GaCl_4 塩の作成はクロロベンゼン/エタノール (8:2, v/v) 中、定電圧電気分解により作成した。電解条件によっては多形が得られ、3.0 V では組成比が 1:1 の黒色板状晶が、1.5 V では組成比が 2:1 の茶褐色板状微結晶が得られた。2:1 塩の方は既に文献¹で報告済みのように、 FeCl_4 塩において室温での電気伝導度が加圧成型試料ながら 5 S cm^{-1} 程度と良好で、金属に近い抵抗の温度依存性を示し、伝導電子と局在スピンの同一分子内に共存している事を見出している。しかしながら、結晶のサイズが小さいため、2:1 塩の構造解析には至っていない。1:1 塩の

Anion	FeCl_4	GaCl_4
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P-1$	$P-1$
$a(\text{\AA})$	9.755(4)	9.787(5)
$b(\text{\AA})$	10.262(4)	10.265(5)
$c(\text{\AA})$	32.275(13)	32.33(2)
$\alpha(^{\circ})$	91.661(11)	91.57(2)
$\beta(^{\circ})$	94.715(12)	94.69(2)
$\gamma(^{\circ})$	90.185(10)	90.30(2)
$V(\text{\AA}^3)$	3218.5(22)	3235.5(28)
Z	2	2
R	0.064	0.061
R_w	0.047	0.063

構造解析は FeCl_4 塩については Rigaku AFC-7 Mercury、 GaCl_4 塩については X 線集光ミラーを備えた Rigaku AFC-8 Mercury で行った。表に結晶学データをまとめて示す。 FeCl_4 塩と GaCl_4 塩は同形であるので、以下、 FeCl_4 塩の構造について述べる。図 1 のようにユニットセル中に結晶学的に独立な二種類のドナー分子 A,B と二種類のアニオンが存在している。ドナー分子 A,B の TTP 骨格はほぼ平面であるが、PROXYL ラジカル部位は分子平面に対してほぼ垂直に立っている。ドナー A,B 共に立体障害の大きなラジカル部位を避け合うように head-to-tail 型にダイマーを形成している。ダイマー同士は、分子長軸方向にほぼ TTF 一つ分シフトしながら

次元のスタックを形成している。そして、アニオンは、ドナーが長軸方向にずれて空いた位置に PROXYL ラジカルと末端の 1,3-ジチオール環に挟まれるようにして存在している。それぞれの一次元スタックは b 軸に沿って配列し、ドナーA,B がそれぞれ別々のドナー層を形成している。ダイマー内には短い S-S 接触が数多く見られるが、ダイマー間には短い接触はなく、また、アニオンがドナー層内に入り込んだような構造になっているため、分子の side-by-side 方向の相互作用は弱くなっている。結果として、ダイマーが孤立している傾向が強い構造となっている。一方、ラジカル部位は TTP 骨格が形成する伝導層間の空間に層を形成するように位置している。

FeCl_4 塩は 1:1 塩である事に加え、二量化の強い一次元スタック構造を有している事を考えると予想以上の良導体で、単結晶試料を用いた 4 端子法で測定を行ったところ、

室温での電気伝導度は $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、活性化エネルギー

が 0.13 eV の半導体であった。一方、 FeCl_4 塩の磁化率を SQUID によって 1 Tesla で測定した。図 2 に χT - T プロットを示す。室温から 50 K 程度まで χT 値はほぼ一定であるが、更に温度を下げると χT 値は減少し、60 K 以下のデータを用いた Curie-Weiss Fitting によると、Curie 定数が $4.83 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss 温度が -0.65 K の弱い反強磁性的な温度依存性を示した。Curie 定数の値は High-spin の鉄 ($S = 5/2$; $4.375 \text{ emu K mol}^{-1}$) と PROXYL ラジカル ($S = 1/2$; $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$) の和 ($4.75 \text{ emu K mol}^{-1}$) に近い値を示した。カチオンラジカルモーメントに関する情報は、今後、非磁性アニオンを用いた GaCl_4 塩の磁氣的性質を測定することにより、検討を行う予定である。

【文献】(1) H. Fujiwara, H.-J. Lee, H. Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **32**, 482 (2003).

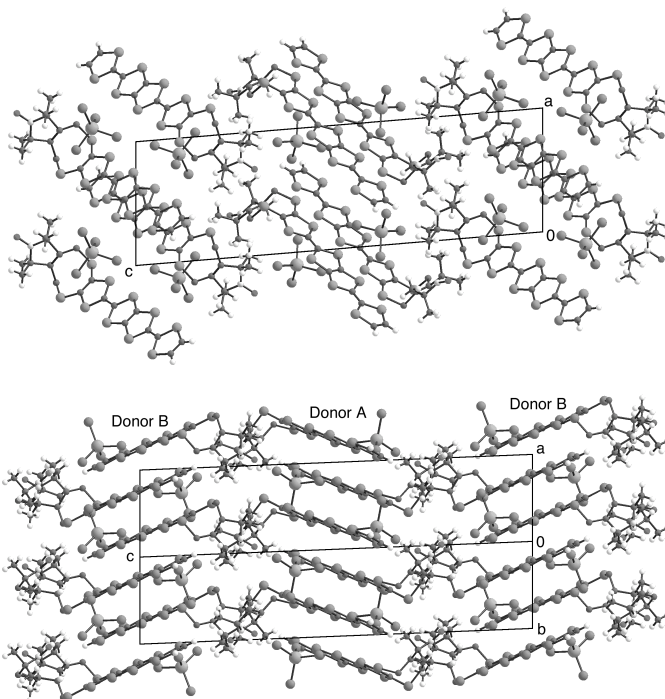


図 1 FeCl_4 塩の結晶構造

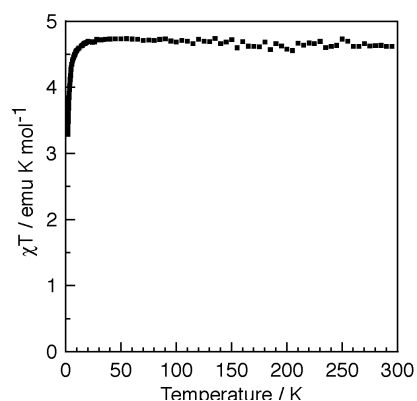


図 2 FeCl_4 塩の χT - T プロット