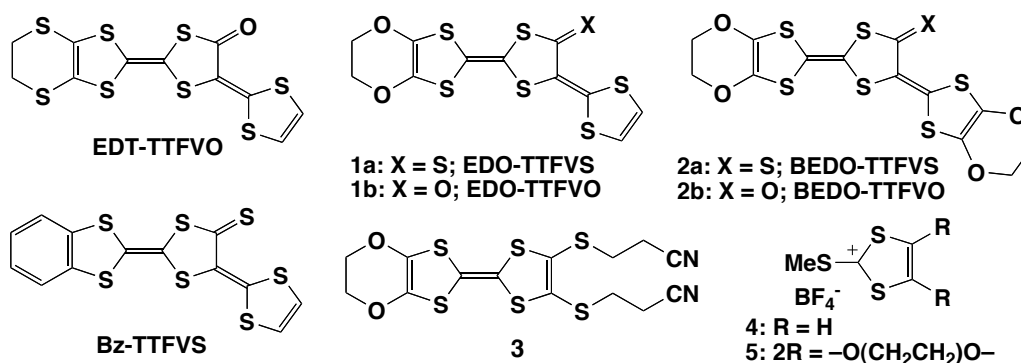


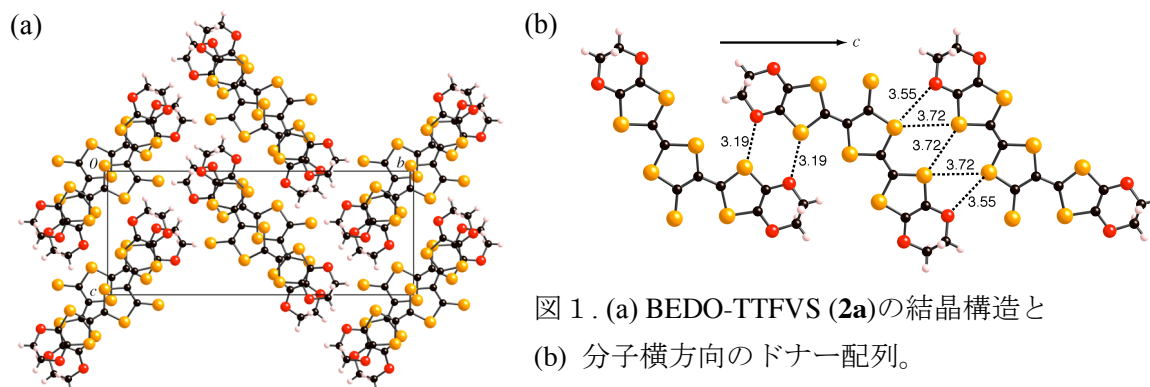
4A04 屈曲した分子骨格を有するドナー分子のエチレンジオキシ誘導体の合成、構造と物性

(阪府大先端研、CREST-JST) ○藤原秀紀・和田研自・杉本豊成

【序】我々はこれまで、屈曲した分子骨格を有するドナー分子を用いた磁性伝導体の開発を行っている。その中で最近、EDT-TTFVO の FeBr_4^- 塩でフェリ磁性が観測されることや、Bz-TTFVS の FeBr_4^- 塩が反強磁性秩序化を示すことなどの、様々な新しい磁性伝導体の物性が見出されてきた。今回、水素結合ネットワークによる新しい構造を有する分子性伝導体の開発を目的として、エチレンジオキシ基を分子の片側 (**1a,b**; EDO-TTFVS(O))、もしくは両側に置換したドナー分子 (**2a,b**; BEDO-TTFVS(O))の合成を行い、さらにはこれらのドナー分子を用いたカチオンラジカル塩の結晶構造と物性について検討したので報告する。



【結果と考察】合成は保護基のついた TTF 誘導体 (**3**)をメタノール中でナトリウムメトキシドと反応させ、塩化亜鉛と臭化テトラエチルアンモニウムを加えて亜鉛錯体を単離した後、DMF 中で対応する塩 (**4,5**)と室温で反応させることにより行い、44% (**1a**)と 37% (**2a**)の収率でチオン体を得た。ケトン体は対応するチオン体を THF-酢酸中、酢酸水銀と反応させることにより、70% (**1b**)と 71% (**2b**)の収率で得られた。両側にエチレンジオキシ基を置換した BEDO-TTFVS (**2a**)の CS_2/EtOH から再結晶した単結晶の構造解析を行った。Crystal Data: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_7$, $F_w = 452.62$, black needle, Monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.457(3)$, $b = 23.441(7)$, $c = 9.947(4)$ Å, $\beta = 106.906(7)^\circ$, $V = 1663.7(10)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.052$, $R_w = 0.046$. 末端のエチレン基を除いた部分の最小自乗平面からのずれは最大で 0.1 Å 程度であり、中性状態においても高い平面性を有している。結晶中でドナー分子は a 軸に沿って A-A'-A というようにスタックし、その TTF 部分間の面間距離は 3.56、3.71 Å であった。スタック内には短い S...S 接触が一カ所だけ見られる (3.74 Å)。分子横方向には図に示すような短い S...S または O...S 接触が TTF 部分間



および、折れ曲がった 1,3-ジチオール部分間に見られ、折れ曲がった骨格による特徴的な横方向相互作用を有していることが明らかとなった。

カチオンラジカル塩の作成を定電流電解法により試みたところ、EDO-TTFVS (**1a**)の FeBr_4^- 塩が針状晶として得られた。単結晶構造解析を行ったところ、組成比 1:1 の塩であることが判った。Crystal Data: $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_7\text{FeBr}_4$, $F_w = 770.05$, black needle, Triclinic, $P-1$, $a = 7.5180(11)$, $b = 9.379(2)$, $c = 16.003(3)$ Å, $\alpha = 90.140(10)$, $\beta = 86.383(10)$, $\gamma = 73.508(8)^\circ$, $V = 1079.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.040$, $R_w = 0.040$. ドナー分子骨格はほぼ平面で、エチレン基を除いた部分の最小自乗平面からのずれは酸素原子で最大 0.3 Å 程度であった。結晶中でドナー分子はダイマーを形成し、ダイマー内の面間距離は 3.36 Å と短く、3.42、3.46 Å の非常に短い $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触が存在する、各ダイマーは TTF 部分間で 1.36 Å ずつ分子短軸方向にずれながら面間距離 3.62 Å で a 軸に沿ってカラム状に積層している。分子横方向には図 2 のように短い $\text{S}\cdots\text{S}$ 、 $\text{S}\cdots\text{O}$ 接触が存在する ($\text{S}\cdots\text{S}$; 3.57 Å, $\text{S}\cdots\text{O}$; 3.42 Å)。アニオン分子も図 2 のような層状構造を形成し、臭素原子間には短い $\text{Br}\cdots\text{Br}$ 接触が存在する (3.85、3.99 Å)。アニオン分子はドナー層内に深く入り込んでおり、臭素原子と TTF 部分の硫黄原子の間に短い接触が図 2 のように数多く存在しており、強いドナー-アニオン相互作用を有することが判った。

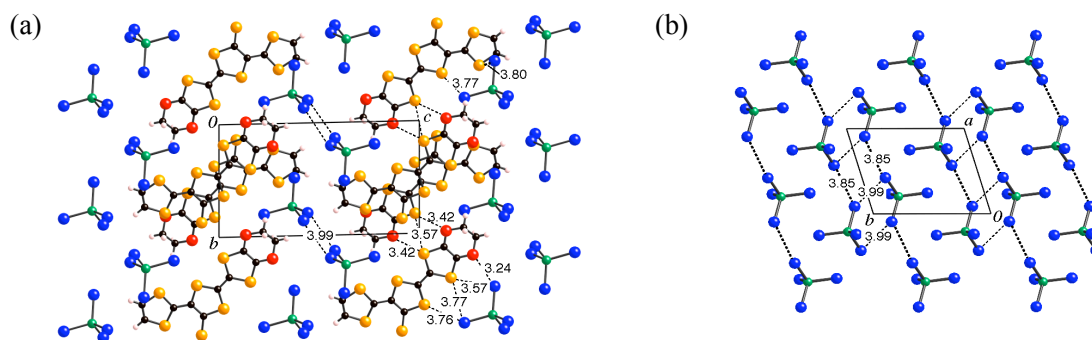


図 2. (a) EDO-TTFVS (**1a**)の FeBr_4^- 塩の結晶構造と (b)アニオン層の構造。

この FeBr_4^- 塩の室温電気伝導度は二量化した 1:1 組成の構造から予想されるように 10^{-4} Scm^{-1} オーダーの低い値を示した。次にこの塩の磁化率を SQUID により測定した。図 3 に 10000 Oe での χ - T プロットを示す。室温から 40 K あたりまで、磁化率は Curie-Weiss 則に従って増加し、キュリー定数は高スピン状態の Fe^{3+} イオンに基づく値 ($4.85 \text{ emu K mol}^{-1}$)で、ワイス温度は -38 K の大きな値であり、これは非常に強い反強磁性的相互作用を示唆する。40 K 以下では磁化率は Curie-Weiss 則からはずれ、温度低下と共に減少したが、多結晶試料による測定のためか、その減少の程度は小さかった。1.9 K での磁化曲線は挿入図のように 7 T までの範囲で磁化の立ち上がりが小さく、強い反強磁性相互作用の存在を示している。この低温部での磁化率の減少については今後詳細に検討する予定である。

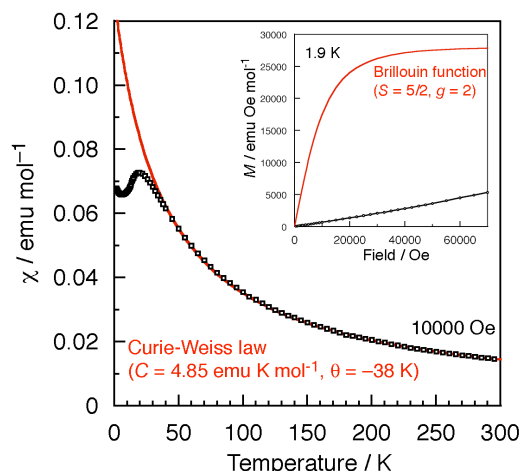


図 3. **1a**· FeBr_4^- 塩の磁化率の温度依存性。(挿入図) 1.9 K における磁化曲線。