

4P018 BDH-TTP および DHOT-TTP の FeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 塩の構造と物性

(兵庫県立大院理¹・都立大院理²) 山田順一¹, 〇柵田憲一¹, 坪 弘樹¹, 中辻慎一¹, 菊地耕一²

【序】近年、新しい π -d 系分子性磁性伝導体の開発を目指した研究が盛んに行われている。我々は、 κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄ が低温 (1.5 K) まで金属的挙動を示すことを見出したが、この塩の磁氣的挙動はキュリー・ワイス則に従い ($C = 4.25 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = 0.041 \text{ K}$)、磁氣的相互作用は見られなかった[1]。今回、BDH-TTP の FeBr₄ 塩と BDH-TTP のイオウ原子を一つだけ酸素原子で置換した DHOT-TTP の FeCl₄ 塩の作製に成功し、これらの構造と物性を明らかにしたので発表する。



【結果】これらの塩は、アセトンを含む PhCl 中、Et₄NFeX₄ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) との制御電流電解法によって作製した。各塩の組成比と構造は X 線構造解析により決定した。 $(\text{BDH-TTP})_2\text{FeBr}_4$ および $(\text{DHOT-TTP})_2\text{FeCl}_4$ は κ -タイプのドナー配列を有し、共に κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄ と同型構造であった。 κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄ におけるドナー間の重なり積分の値は (Figure 1(a))、 κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄ における値とほぼ同じであった。一方、 κ -(DHOT-TTP)₂FeCl₄ の p_2 の重なり積分の値は (Figure 1(b))、 κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄ の相当する値と比べるとかなり小さかった。

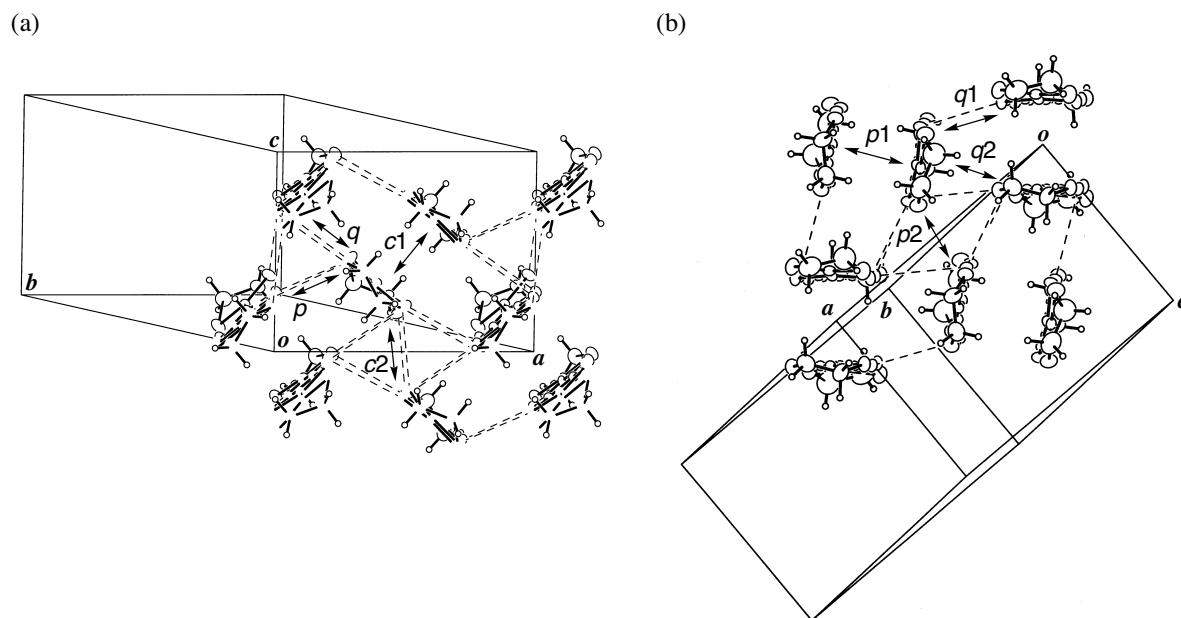


Figure 1. (a) Donor arrangement in κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄. Short intermolecular S...S contacts ($< 3.70 \text{ \AA}$) are drawn by broken lines. Intermolecular overlap integrals c_1 , c_2 , p , and q are 19.0 , 15.6 , 6.31 , and -6.64×10^{-3} , respectively. (b) Donor arrangement in κ -(DHOT-TTP)₂FeCl₄. Broken lines indicate short intermolecular S...S contacts ($< 3.70 \text{ \AA}$). Intermolecular overlap integrals p_1 , p_2 , q_1 , and q_2 are 22.0 , 1.62 , -8.01 , and -6.91×10^{-3} , respectively.

κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄の室温伝導度 (σ_{rt}) は 34 S cm⁻¹ であり、その電気抵抗は約 100 K まで減少し、その後増加した (Figure 2(a))。しかし、低温部における電気抵抗の値は室温での値を越えることはなかった。磁氣的挙動は、10–300 K の範囲でキュリー・ワイス則 ($C = 4.64$ emu K mol⁻¹, $\theta = -2.46$ K, Figure 2(b)) に従い、10 K 以下での磁化率は、およそ 4–5 K で最大値を示した後減少した。この磁化率の減少が反強磁性的秩序によるものであることを確かめるために、磁化率の異方性 (Figure 2(c)) と磁化率の磁場依存性 (Figure 2(d)) を調べた。その結果、 κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄ は、(i) 約 4 K で反強磁性体となり、(ii) b 軸方向に磁化容易軸があり、(iii) 磁化は約 3.0 T でスピンプロップを示すことがわかった。

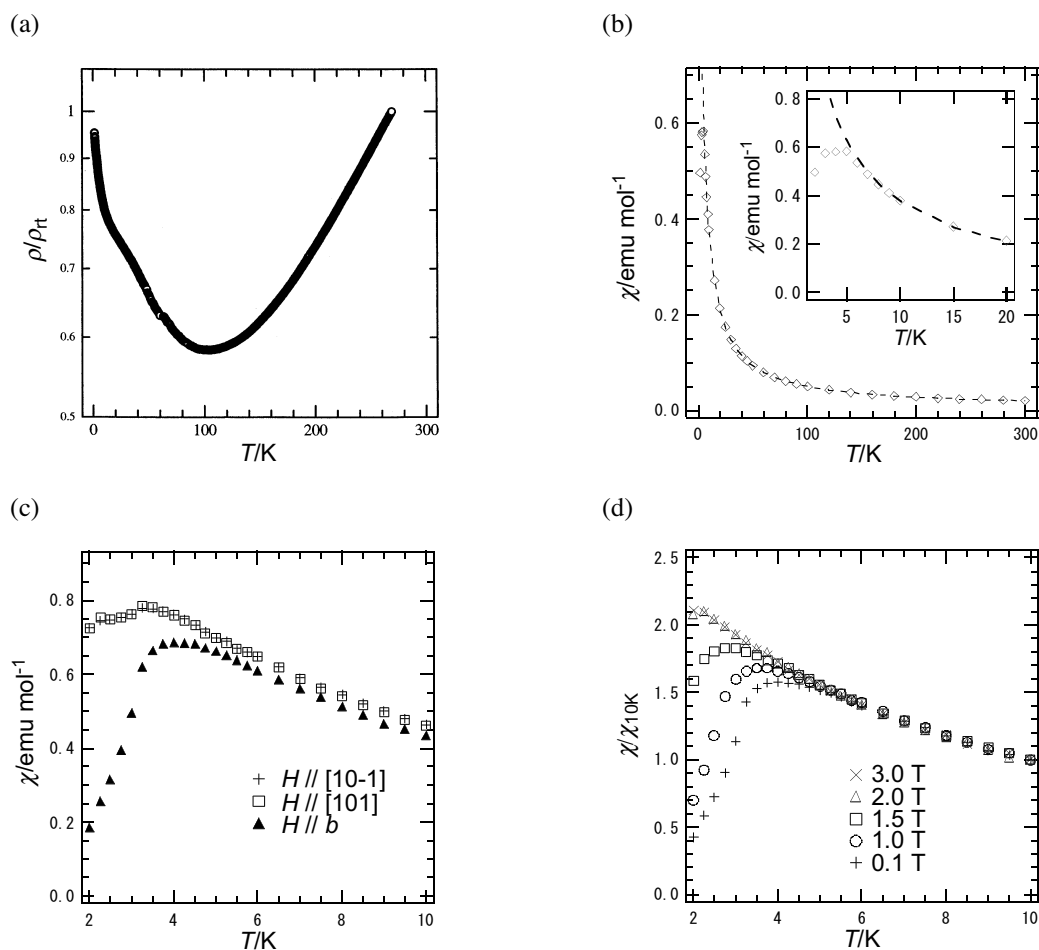


Figure 2. (a) Temperature dependence of the relative resistivity of κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄. (b) Temperature dependence of the susceptibility of κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄. The dashed line is a Curie-Weiss fit. The inset shows the susceptibility in the low-temperature region. (c) Magnetic anisotropy in magnetic fields approximately parallel to the [10-1], [101], and b -axis directions. (d) Magnetic field dependence of the relative susceptibilities of κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄.

一方、 κ -(DHOT-TTP)₂FeCl₄ ($\sigma_{\text{rt}} = 6.1$ S cm⁻¹) は 1.4 K まで金属的挙動を示し、磁氣的挙動は 2–300 K の範囲でキュリー・ワイス則 ($C = 4.33$ emu K mol⁻¹, $\theta = -0.50$ K) に従った。

【参考文献】

- [1] *J. Solid State Chem.*, **2002**,168, 503–508.