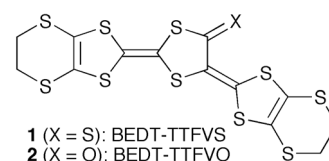


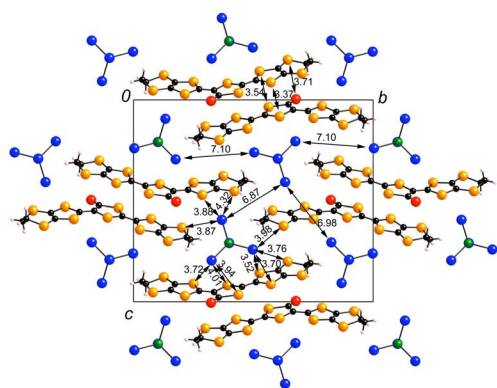
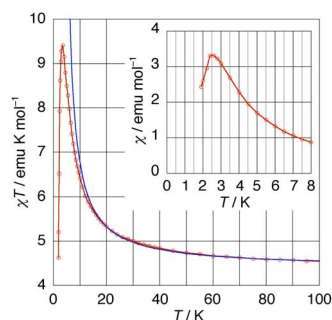
(阪府大院理¹・阪府大院工²・CREST-JST³・東工大院理工⁴)○藤原秀紀^{1,3}、王 明星^{1,3}、杉本豊成^{1,3}、野口 悟^{2,3}、
石田武和^{2,3}、森 健彦⁴

【序】我々はこれまで折れ曲がった骨格を有する各種ドナー分子を用いて、磁性と伝導性の複合機能性を有する様々な磁性伝導体の開発を行ってきた。その中で、前回の日本化学会第85 春季年会において、BEDT-TTFVS (1)の 1:1 組成の FeBr_4^- 塩 ($1 \cdot \text{FeBr}_4$) が 1.8 K で強磁性秩序化を示すことを報告した。¹ 今回、BEDT-TTFVS (1)のチオカルボニル基をカルボニル基に置換した BEDT-TTFVO (2)を合成し、その 1:1 組成の FeX_4^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 塩、および 2:1 組成の FeBr_4^- 塩について、それらの単結晶構造解析および伝導・磁気性質について検討したので報告する。

【結果と考察】2 の FeX_4^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 塩の作製は、二硫化炭素／アセトニトリル中 2 の FeX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) による化学酸化により行った。作製条件により、1:1 組成の黒色針状結晶 ($2 \cdot \text{FeX}_4$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) あるいは 2:1 組成の黒色板状結晶 ($2_2 \cdot \text{FeBr}_4$) が得られた。



$2 \cdot \text{FeBr}_4$ は $1 \cdot \text{FeBr}_4$ と同様の結晶構造を有している (図 1): Crystal Data for $2 \cdot \text{FeBr}_4$; $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_{10}\text{OFeBr}_4$, $M = 876.27$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.371(4)$, $b = 21.565(13)$, $c = 18.391(12)$ Å, $\beta = 98.807(3)^\circ$, $V = 2497(3)$ Å³, $T = 293$ K, $Z = 4$, $R = 0.031$, $R_w = 0.021$. 結晶中でドナー分子は数多くの短い $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触を通じて面間距離 3.48 Å で強く二量化し、さらに二量体は a 軸方向に一次的に配列している。 FeBr_4^- イオンは 4 つのドナー分子に囲まれるように存在し、二量体と同様に a 軸方向に一様に配列している。 $\text{S} \cdots \text{Br}$ 間にはまた多くの短い接触が見られる。 $1 \cdot \text{FeBr}_4$ に比べて $2 \cdot \text{FeBr}_4$ では、ドナー分子間の $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触やドナー-アニオン間の $\text{S} \cdots \text{Br}$ 接触が全体的に短くなっており、分子間相互作用が強くなっていることが示唆される。この塩は 1:1 組成のため、室温で 3×10^{-2} S cm⁻¹ の電気伝導度を有する半導体であった。SQUID による磁化率測定の結果、15 K 以上の Curie-Weiss fitting ($C = 4.54$ emu K mol⁻¹, $\theta = +3.7$ K) から強磁性的な相互作用が認められた。さらに低温では図 2 に示すように、 χT 値は強磁性的な相互作用により急激な増大を見せるが、その増大の程度は $1 \cdot \text{FeBr}_4$ の場合に比較して小さく、挿入図に示すように磁化率が 2.4 K 以下で急激に減少した。共振回路法による測定からは、 $1 \cdot \text{FeBr}_4$ で見られたような自発磁化を伴う強磁性転移が観測されず、2 kOe 付近でスピントロップ挙動のみが見られた。これらの結果から、この塩では 2.4 K 付近で反強磁性転移を起こすことが明らかに

図 1 $2 \cdot \text{FeBr}_4$ の結晶構造図 2 $2 \cdot \text{FeBr}_4$ の χT 値の温度依存性 ($H = 1$ kOe).青線: Curie-Weiss fitting ($C = 4.54$ emu K mol⁻¹, $\theta = +3.7$ K); 挿入図: 1.9–8 K の磁化率の温度依存性

された。 $1 \cdot \text{FeCl}_4$ 、 $2 \cdot \text{FeCl}_4$ についても結晶構造解析と磁気性質を検討したところ、これらの塩も $1 \cdot \text{FeBr}_4$ と同様の構造を有しながらも、1 K 以下で反強磁性転移が観測された。磁氣的相互作用の詳細については拡張ヒュッケル法に基づく計算を行った。

一方、 $2_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の結晶構造を図 3 に示す: Crystal Data for $2_2 \cdot \text{FeBr}_4$; $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_{20}\text{O}_2\text{FeBr}_4$, $M = 1377.07$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.871(2)$, $b = 14.237(5)$, $c = 43.92(2)$ Å, $\beta = 90.563(1)^\circ$, $V = 4296(3)$ Å³, $T = 293$ K, space group $Z = 4$, $R = 0.055$, $R_w = 0.035$ 。この結晶中には結晶学的に独立なドナー分子が二種類 (**A**, **B**) 存在し、図 3 に示すように **A**, **B** 分子はカルボニル基の方向を揃えながら多くの短い **S**•••**S** 接触を通じて強い二量体を形成する。この二量体は a 軸方向に多くの **S**•••**S** 接触を有しながら一様な配列を形成し、 b 軸方向には分子長軸、短軸方向両方にスリップしながらドナー層を形成し、全体として図 4 に示すような β' -型のドナー配列を構成する。また、**S**•••**Br** 間には多くの短い接触が見られる。重なり積分を計算すると、二量体内の値($b1$; -22.9×10^{-3})はそれ以外のスタック方向の値($b2$; -8.84×10^{-3} , $b3$; 1.78×10^{-3})よりも著しく大きく、二量化が強いことを示している。一方、横方向の相互作用は比較的強く($a1$; 5.98×10^{-3} , $a2$; 5.40×10^{-3})、結果として得られるフェルミ面は図 5 のように二次元的な電子構造を示唆した。この塩の室温電気伝導度は 0.3 S cm^{-1} であったが、二次元的なフェルミ面から予想される金属的伝導挙動に反して、室温から半導体的挙動 ($E_a = 0.06 \text{ eV}$) を示した。これはバンド分散に見られるように、強い二量化に伴うバンドの分離による half-filled 的な電子構造に由来していると考えられる。多結晶試料の磁化率の温度依存性は、弱い反強磁性的な相互作用(Curie-Weiss fitting による θ 値は -1.0 K) を示したが、単結晶を用いた測定では、磁場を b 軸にかけた場合にのみ約 3 K で磁化率の顕著な減少が観測され、この温度付近で反強磁性転移を起こすことが示された。

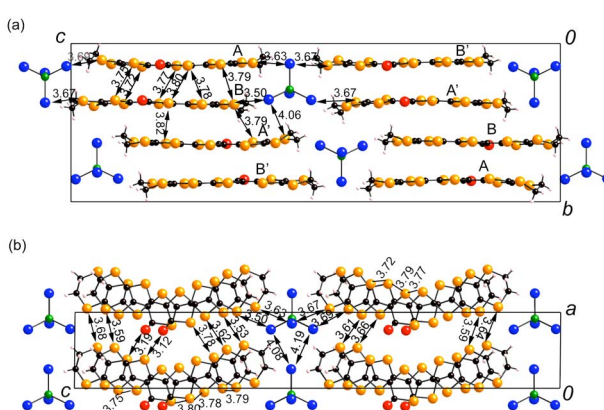


図 3 $2_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の結晶構造

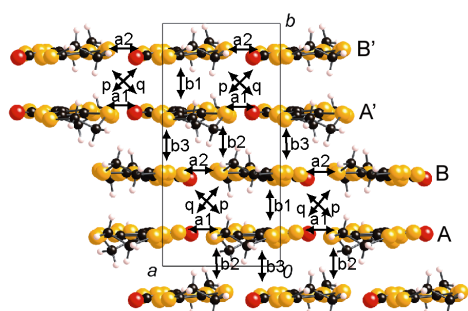


図 4 $2_2 \cdot \text{FeBr}_4$ のドナー配列と重なり積分 $a1$; 5.98 , $a2$; 5.40 , $b1$; -22.9 , $b2$; -8.84 , $b3$; 1.78 , $p1$; -1.31 , $q1$; $-0.88 (\times 10^{-3})$

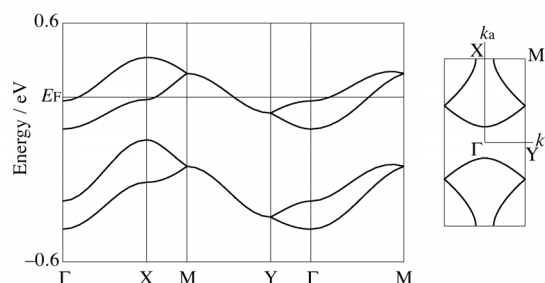


図 5 $2_2 \cdot \text{FeBr}_4$ のバンド構造とフェルミ面

【文献】(1) M.-X. Wang, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Noguchi, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **44**, 1184-1186 (2005).