非対称型 TTF 誘導体 C_1TES-TTF を用いた[$FeCl_4$]塩のハロゲン置換効果

（東理大 [1]）○吉谷 友佑 [1]・城ノ上 諒太 [1]・金友 拓哉 [1]・榎本 真哉 [1]

Halogen substitution effects on the magnetic properties of ion-radical salts (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$]

([1]*Tokyo University of Science*) ○Yusuke Yoshitani[1], Ryota Jonoue[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1]

(C_1TES-TTF)[$FeBr_4$] (**1**) exhibited canted antiferromagnetism owing to the competition between the nearest- and next-nearest-neighbor interactions of anions. Recently, we prepared a Cl substituted salt, (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$] (**2**). The structural analysis of **2** gives the same structural motif of **1**, in which the anions form 1-D chains cross-linked by the donor dimer (Fig. 1b). On the other hand, the magnetic analysis of **2** suggested that the magnetic interaction between anions become smaller than that of **1** because of the weakening of the halogen contact by substitution from Br into Cl.

Keywords : Ion-radical salts; TTF derivatives

有機ドナー分子 C_1TES-TTF (Fig. 1a) と $FeBr_4$ アニオンから成るイオンラジカル塩 (C_1TES-TTF)[$FeBr_4$] (**1**) は、アニオン間の最近接およびドナー分子を介した次近接相互作用による傾角反強磁性を示した [1]。本研究では、ハロゲンを介した超交換相互作用に着目し、対アニオンのハロゲン置換を行い、構造及び磁性の変化を調査した。

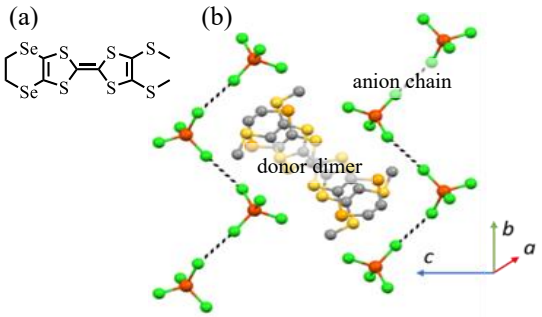

Fig. 1. (a) C_1TES-TTF and (b) the structure around donor dimer of **2**

定電流電解法によりイオンラジカル塩 (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$] (**2**) を合成した。構造解析よりアニオンは、**1** と同様に一次元鎖を形成しており、隣接鎖間をドナー二量体が架橋した構造を示した (Fig. 1b)。一方、磁気測定の結果は、**1** が 5 K 付近でスピンキャンティングを伴う反強磁性転移を起こしたのに対して、**2** は 2 K 以上の温度範囲では磁気転移は確認できなかった (Fig. 2)。ここで **2** の構造は **1** と比較して van der Waals 半径で規格化したハロゲン間距離が大きくなっていた。この構造の違いにより、**2** のアニオン間の相互作用が弱まった。したがって、本系においてハロゲンの軌道を介した隣接 $FeCl_4$ のスピンサイト間に働く超交換相互作用は、傾角反強磁性に大きな寄与を占めることが明らかになった。

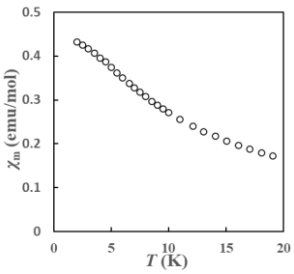

Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility for **2**

1) Enomoto M., et al., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1999**, *335*, 293.

© The Chemical Society of Japan