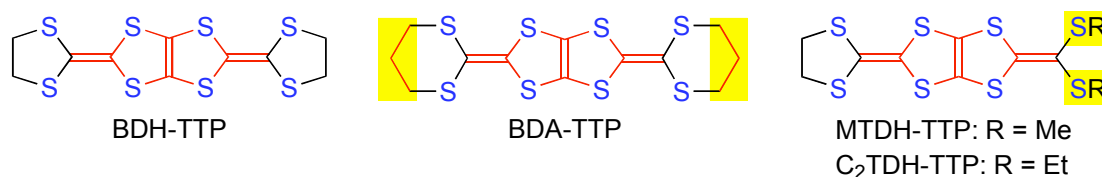


## MTDH-TTP 塩および C<sub>2</sub>TDH-TTP 塩の構造と物性

(兵庫県大院物質理\*, 首都大院理工\*\*) ○青木克之\*, 坪広樹\*, 中辻慎一\*, 山田順一\*  
小笠原美紀\*\*, 磯野貴之\*\*, 菊池耕一\*\*

【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP にどのような化学修飾を施せば電子相関 ( $U/W$ ,  $U$ : オンサイトクーロン反発,  $W$ : バンド幅) が強まり、金属相から超伝導相へ導くことができるか、という問題に取り組んでいる。その成功例が、BDH-TTP の両側のジチオラン環 (五員環) をジチアン環 (六員環) で拡張した BDA-TTP からの超伝導体の発見である。ドナー分子における  $\sigma$  骨格の拡張は、立体配座の構造的自由度 (動きやすさ) の増加をもたらし、その増加が分子間相互作用の立体障害となってバンド幅 ( $W$ ) が減少すると考えられる。環拡大のほかに、ヘテロ環を非環式置換基に変えれば、構造的自由度が増加することが期待できる。すなわち、BDH-TTP の外側のジチオラン環をビス (アルキルチオ) 基で置換すると、アルキルチオ基のアルキル部が様々な空間的配置をとることが予想される。このような観点からビス (メチルチオ) 基を有する MTDH-TTP とビス (エチルチオ) 基を有する C<sub>2</sub>TDH-TTP の合成を成し遂げ、MTDH-TTP 塩と C<sub>2</sub>TDH-TTP 塩の構造と物性を明らかにしたので発表する。

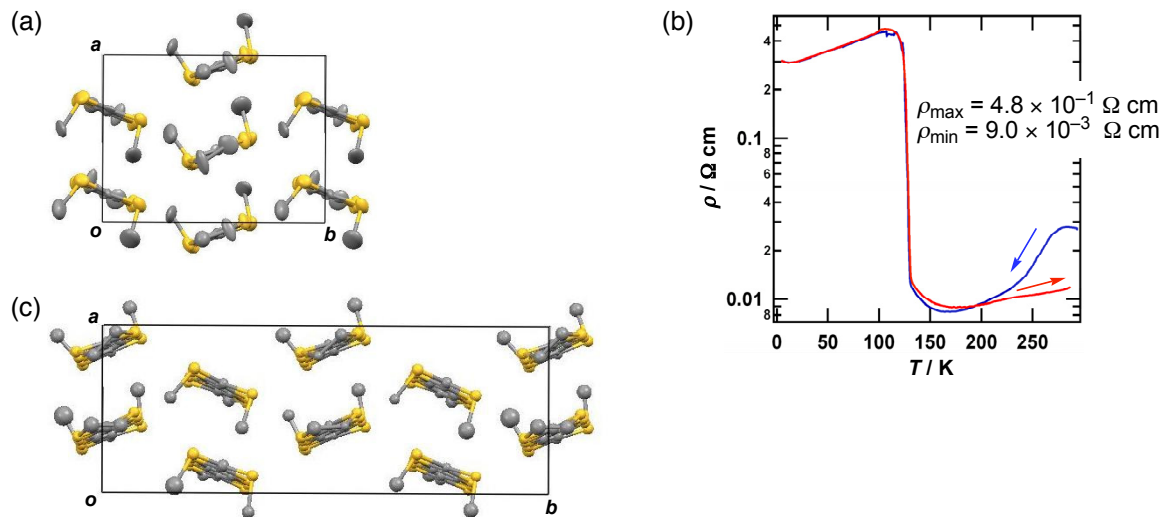


【結果】 Table 1 に示した MTDH-TTP 塩と C<sub>2</sub>TDH-TTP 塩は制御電流電解法によって作製し、構造は X 線解析で決定した。MTDH-TTP と I<sub>3</sub><sup>-</sup> アニオンからは、組成比 4:1 (ドナー : アニオン) の塩と組成比 1:1 の

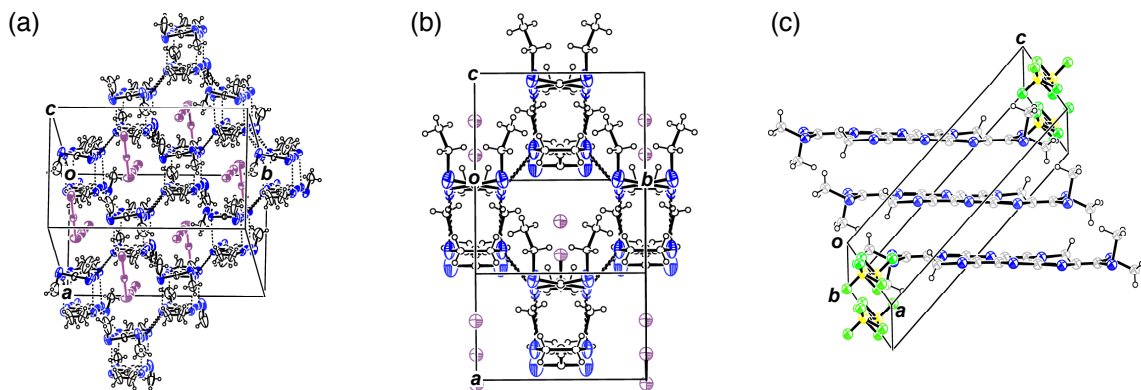
**Table 1.** Conducting Behavior of MTDH-TTP and C<sub>2</sub>TDH-TTP Salts

Donor	Anion	D:A	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
MTDH-TTP	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4:1	37 ( $T_{\text{MM}} = \text{ca. } 125 \text{ K}$ )
MTDH-TTP	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1:1	5.6 ( $E_{\text{a}} = 50, 81 \text{ meV}$ )
C <sub>2</sub> TDH-TTP	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1:1	4.0 ( $T_{\text{MI}} = \text{ca. } 220 \text{ K}$ )
MTDH-TTP	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1:0.71	108 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 12 \text{ K}$ )
MTDH-TTP	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	3:1	20 ( $E_{\text{a}} = 98 \text{ meV}$ )
MTDH-TTP	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	3:1	13 ( $E_{\text{a}} = 114 \text{ meV}$ )

塩が得られた。組成比 4:1 の I<sub>3</sub> 塩における MTDH-TTP ドナーは、 $\theta$  タイプで配列していた (Figure 1a)。この塩の電気抵抗の温度依存性を Figure 1b に示す。電気抵抗は室温から減少し、125 K 付近で急激なジャンプを示した後、再び減少した。X 線解析により結晶構造の温度依存性を調べたところ、150 K 付近で格子定数に変化し、特に  $b$  軸の長さが二倍になることがわかった。15 K でのドナー配列を Figure 1c に示す。このような構造変化が金属-金属転移 (MM 転移) を引き起こしたと考えられる。一方、組成比 1:1 の I<sub>3</sub> 塩の構造は分離積層型ではなく、四組の二量化したドナー分子にアニオンが囲まれている構造であった (Figure 2a)。また、ドナー分子の二量体内および二量体間で van der Waals 半径の和 (3.70 Å) より短い S...S 接触が観測された。組成比 4:1 の I<sub>3</sub> 塩とは異なり、この 1:1 塩の伝導挙動は半導体的であった [ $E_{\text{a}} = 50 \text{ meV}$  (300–122 K), 81 meV

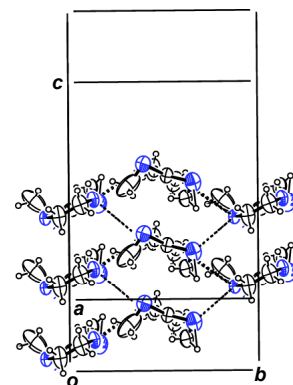


**Figure 1.** (a) Donor arrangement of  $\theta$ -(MTDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> at room temperature. (b) Temperature dependence of the resistivity of  $\theta$ -(MTDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub>. (c) Donor arrangement of  $\theta$ -(MTDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> at 15 K.



**Figure 2.** Crystal structures of (MTDH-TTP)I<sub>3</sub> (a), (C<sub>2</sub>TDH-TTP)I<sub>3</sub> (b), and (MTDH-TTP)(BF<sub>4</sub>)<sub>0.71</sub>.

(122–55 K)]. C<sub>2</sub>TDH-TTP の I<sub>3</sub> 塩の構造は(MTDH-TTP)I<sub>3</sub> と似ていたが (Figure 2b)、伝導挙動は、半導体的な(MTDH-TTP)I<sub>3</sub> とは異なり、220 K 付近まで弱い金属的挙動を示した。この塩におけるドナー分子の二量体内および二量体間には、(MTDH-TTP)I<sub>3</sub> より多くの S⋯S 接触が観測された。MTDH-TTP の BF<sub>4</sub> 塩の組成比は 1:0.71 であり、ドナー分子は head-to-head で等間隔にずれながらスタックしていた (Figure 2c)。電気抵抗はおよそ 12 K まで金属的に減少した後、わずかに増加した。この電気抵抗の上昇は、1.8 K まで観測された。(MTDH-TTP)<sub>3</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は同型構造であり、ドナー配列は MM 転移を示す(MTDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> と同様、 $\theta$  タイプであった。Figure 3 に PF<sub>6</sub> 塩のドナー配列を示す。両者の伝導挙動は  $\theta$ -(MTDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> とは異なり半導体的であった。C<sub>2</sub>TDH-TTP の BF<sub>4</sub> 塩および PF<sub>6</sub> 塩の作製を試みたが、現在のところ、これらの塩は得られていない。



**Figure 3.** Donor arrangement of  $\theta$ -(MTDH-TTP)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>.