

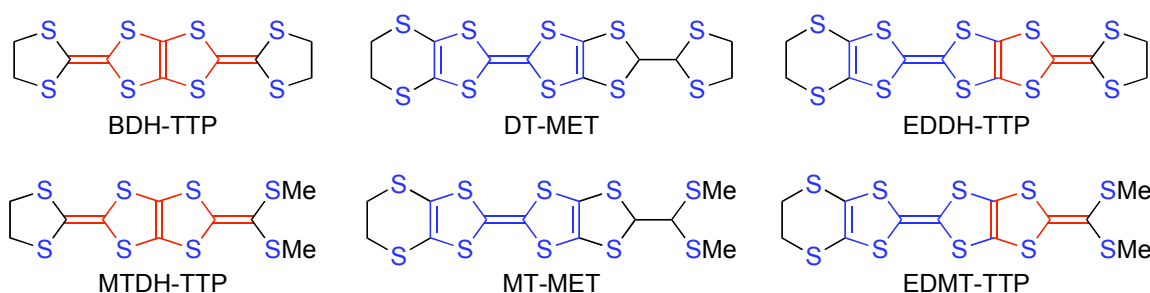
3P018

ビス(メチルチオ)基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院物質理) ○竹内 一博, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

【序】我々は、安定な金属状態を発現するドナー分子にどのような化学修飾を施せば電子相関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。このような化学修飾として、ドナー分子のヘテロ環をビス(メチルチオ)基で置換する方法を検討しており、ビス(メチルチオ)基のメチル基が様々な空間的配座をとれることを利用して電子相関を制御する研究を行っている。例えば、BDH-TTP の外側のジチオラン環をビス(メチルチオ)基で置換した MTDH-TTP から、構造変化を伴う金属-金属転移を示す θ -(MTDH-TTP)₄I₃ が得られることを見出している。

一方、我々は、DT-MET の AuI₂ 塩, BF₄ 塩, AsF₆ 塩がペレット状態で金属的挙動を示し^[1], また、EDDH-TTP と直線状アニオン (I₃⁻, Au(CN)₂⁻, AuI₂⁻) および八面体アニオン (PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻) との塩が低温 (4.2 - *ca.* 2 K) まで金属的状态を保持することを見出している^[2]。そこで、DT-MET と EDDH-TTP のビス(メチルチオ)類縁体である MT-MET と EDMT-TTP の合成を成し遂げ、それらの電荷移動錯体とラジカルカチオン塩を作製し、伝導挙動を明らかにしたので発表する。



【実験と結果】MT-MET と EDMT-TTP の合成は、当日報告する。MT-MET と EDMT-TTP の分子構造を Figure 1 に示す。EDMT-TTP の四つのテトラチオエチレン部はほぼ同一平面にあったが、MT-MET では、三つのテトラチオエチレン部が同一平面上にはなく、六員環と五員環を形成するテトラチオエチレン部が折れ曲がっていた。両者の分子構造において、二つのメチルチオ基のメチル基は分子平面に対し反対側に位置していた。

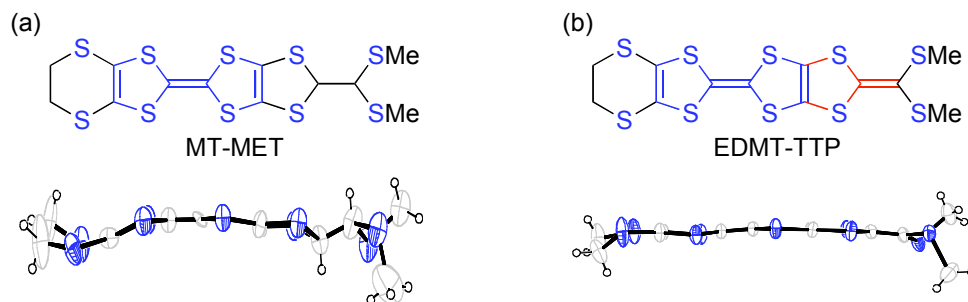


Figure 1. Molecular structures of MT-MET (a) and EDMT-TTP (b).

MT-MET と EDMT-TTP の TCNQ 錯体および TCNQF₄ 錯体は、溶媒として TCE を用いて作製した。また、制御電流法により、TCE 中で MT-MET 塩の作製を行い、PhCl 中で EDMT-TTP 塩の作製を行った。

MT-MET の電荷移動 (CT) 錯体と MT-MET 塩の伝導挙動を Table 1 にまとめる。MT-MET の TCNQ 錯体および TCNQF₄ 錯体の室温伝導度は、10⁻⁶ S/cm 以下であった。現在までに作製した MT-MET 塩からは金属的な CT 塩は見つからないが、半導体的挙動を示す AsF₆⁻ 塩の構造を明らかにすることに成功した。この塩では、ドナー層とアニオン層が交互に配列しており (Figure 2a)、ドナー分子のパッキング様式は α タイプであった (Figure 2b)。ドナースタック内には、van der Waals 半径の和 (3.70 Å) より短い S...S 接触は観測されなかったが、ドナースタック間には S...S 接触が観測された。

一方、EDMT-TTP との TCNQ 錯体の伝導度の温度依存性では、ペレット状態で測定したにもかかわらず、活性化エネルギーの小さな半導体的挙動 (Table 2) が観測された。また、EDMT-TTP と直線状アニオン (I₃⁻, AuI₂⁻) との塩は、ペレット状態で低温 (ca. 15 K) まで金属的挙動を示した。四面体アニオン (BF₄⁻, ClO₄⁻) との塩については、単結晶で伝導度測定を行った結果、BF₄ 塩が低温 (ca. 17 K) で抵抗の上昇を示し、ClO₄ 塩は 175 K 付近で金属-絶縁体転移を示すことを明らかにした。しかし、これらの単結晶は、X線構造解析ができるほど良質ではなかった。八面体アニオン (PF₆⁻, AsF₆⁻) との塩はペレット状態で活性化エネルギーの比較的大きな半導体的挙動を示した。現在、EDMT-TTP 塩の良質な単結晶を作製するために、電解に用いる溶媒を PhCl から TCE に変えて結晶育成を試みている。

【参考文献】

- [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Mater.*, **13**, 1770 (2001); *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7709 (1998).
 [2] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004); *Chem. Commun.*, 2517 (1996).

Table 1. Conducting behavior of MT-MET-based CT complexes and salts.

Acceptor	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
TCNQ	$< 10^{-6a}$
TCNQF ₄	$< 10^{-6a}$
I ₃ ⁻	28 ($E_a = 120 \text{ meV}$) ^a
BF ₄ ⁻	36 ($E_a = 44 \text{ meV}$) ^a
PF ₆ ⁻	1.6×10^{-1} ($E_a = 120 \text{ meV}$) ^b
AsF ₆ ⁻	2.1×10^{-1} ($E_a = 132 \text{ meV}$) ^b

^a Measured on a compressed pellet. ^b Measured on a single crystal.

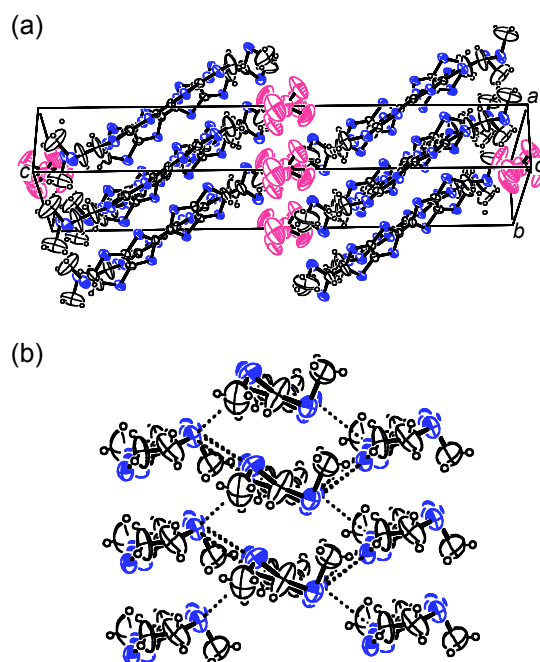


Figure 2. (a) Crystal structure of (MT-MET)₂AsF₆. (b) Donor arrangement in (MT-MET)₂AsF₆.

Table 2. Conducting behavior of EDMT-TTP-based CT complexes and salts.

Acceptor	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
TCNQ	14 ($E_a = 4.8 \text{ meV}$) ^a
TCNQF ₄	3.3×10^{-2} ($E_a = 130 \text{ meV}$) ^a
I ₃ ⁻	599 (metallic $> ca. 15 \text{ K}$) ^a
AuI ₂ ⁻	414 (metallic $> ca. 15 \text{ K}$) ^a
BF ₄ ⁻	10 (metallic $> ca. 17 \text{ K}$) ^b
ClO ₄ ⁻	8.9 (metallic $> ca. 175 \text{ K}$) ^b
PF ₆ ⁻	5.2×10^{-1} ($E_a = 110 \text{ meV}$) ^a
AsF ₆ ⁻	1.6×10^{-1} ($E_a = 140 \text{ meV}$) ^a

^a Measured on a compressed pellet. ^b Measured on a single crystal.