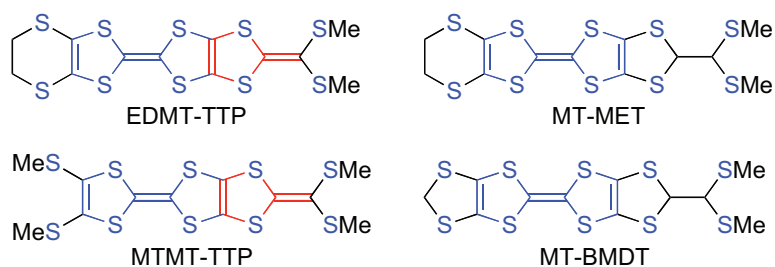


2P053

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*, 首都大院理工**) ○竹内 一博*, 坪 広樹*, 中辻 慎一*, 山田 順一*, 菊地 耕一**

【序】我々は、遍歴電子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、金属的なラジカルカチオン塩を形成する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、メチルチオ基が様々な空間的配置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。昨年の分子科学討論会では、ビス(メチルチオ)基を有する TTF-DT (1,3-dithiol-2-ylidene)縮環系ドナー、EDMT-TTP と、ビス(メチルチオ)基を有する TTFドナー、MT-MET の合成、および(EDMT-TTP)₂AsF₆ と(MT-MET)₂AsF₆ の構造と物性を報告した^[1]。今回、EDMT-TTP および MT-MET の PF₆ 塩の構造を明らかにし、さらに、EDMT-TTP のエチレンジチオ基をビス(メチルチオ)基で置換した MTMT-TTP と MT-MET のエチレンジチオ基をメチレンジチオ基で置換した MT-BMDT の合成に成功し、これらのドナーを用いた分子性導体の物性を調べたので発表する。



【実験と結果】EDMT-TTP と MT-MET の PF₆ 塩は、TCE 中、制御電流電解法により作製した。X線構造解析の結果、これらの塩は 2:1(ドナー:アニオン)の組成比を有し、(EDMT-TTP)₂PF₆ は (EDMT-TTP)₂AsF₆ と同型構造であり、(MT-MET)₂PF₆ は(MT-MET)₂AsF₆ と同型構造であることがわかった。また、(EDMT-TTP)₂PF₆ の結晶学的データ [monoclinic, $P2_1/n$, $a = 5.0263(7) \text{ \AA}$, $b = 10.9851(15) \text{ \AA}$, $c = 36.436(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.3924(11)^\circ$, $V = 2011.8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0997$, $R_w = 0.1048$] は、(MT-MET)₂PF₆ の結晶学的データ [monoclinic, $P2_1/n$, $a = 5.1515(3) \text{ \AA}$, $b = 11.017 \text{ \AA}$, $c = 35.965(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.2049(16)^\circ$, $V = 2040.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0707$, $R_w = 0.0607$] と類似していた。

(EDMT-TTP)₂PF₆ と(MT-MET)₂PF₆ の結晶構造およびドナー配列を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。両者の塩におけるドナー分子はいずれも head-to-head でスタックしており、ドナー配列は θ タイプであった。(EDMT-TTP)₂PF₆ と(MT-MET)₂PF₆ におけるドナースタック内の分子間距離は 3.579 Å と 3.629 Å で、隣接したスタック内のドナー分子が形成する二面角は 127.5° と 129.3°であった。拡張ヒュッケル法により計算した重なり積分値 [(EDMT-TTP)₂PF₆, $a = 4.88$, $p = 4.80$, $q = 4.61 (\times 10^{-3})$; (MT-MET)₂PF₆, $a = 0.45$, $p = 3.30$, $q = 1.52 (\times 10^{-3})$] から、(EDMT-TTP)₂PF₆ におけるドナー分子間相互作用は(MT-MET)₂PF₆ におけるドナー分子間相互作用より強いように思われるが、両者のドナースタック間には、金属的な θ 塩で見られるような大きな重なり積分値は計算されなかった。実際に、(EDMT-TTP)₂PF₆ および(MT-MET)₂PF₆ の伝導挙動は、同型である(EDMT-TTP)₂AsF₆ および(MT-MET)₂AsF₆ と同様、半導体的であった。

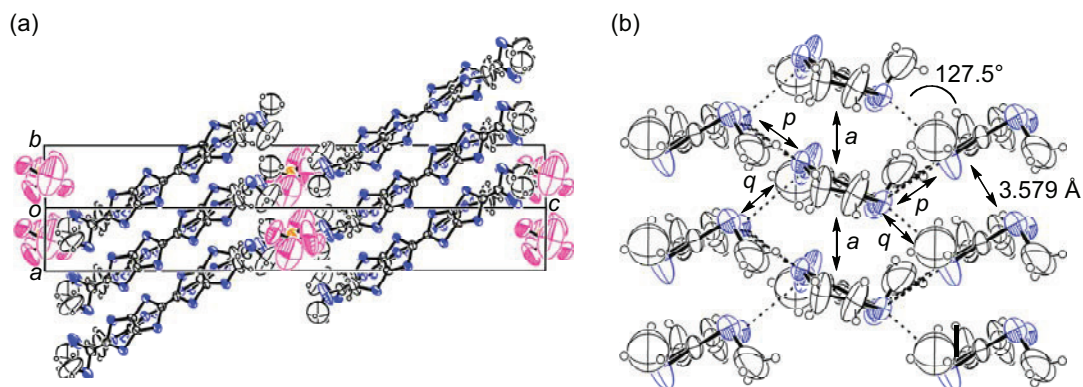


Figure 1. (a) Crystal structure of θ -(EDMT-TTP) $_2$ PF $_6$. (b) Donor arrangement in θ -(EDMT-TTP) $_2$ PF $_6$. Short S...S (< 3.70 Å) contacts are drawn by broken lines. Intermolecular overlap integrals ($\times 10^{-3}$) a , p , and q are 4.88, 4.80, and 4.61, respectively.

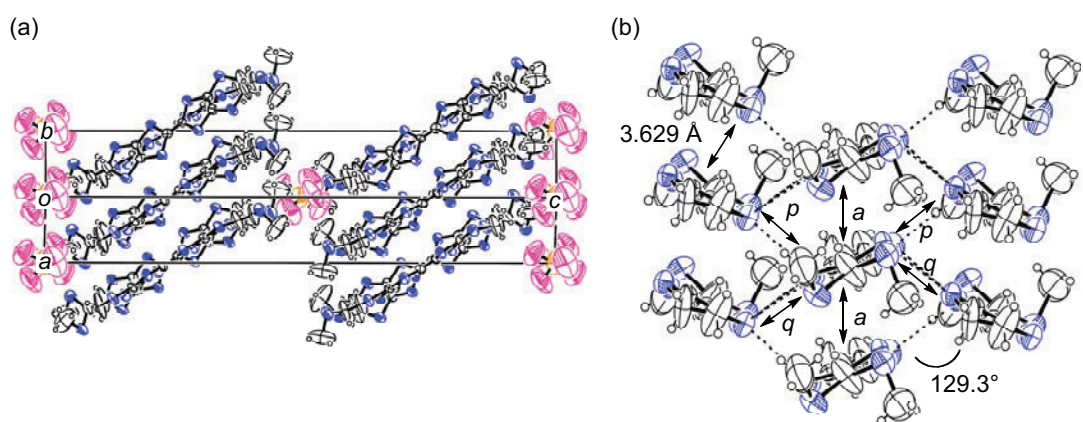


Figure 2. (a) Crystal structure of θ -(MT-MET) $_2$ PF $_6$. (b) Donor arrangement in θ -(MT-MET) $_2$ PF $_6$. Short S...S (< 3.70 Å) contacts are drawn by broken lines. Intermolecular overlap integrals ($\times 10^{-3}$) a , p , and q are 0.45, 3.30, and 1.52, respectively.

MTMT-TTP と MT-BMDT の合成は、当日報告する。これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製を、TCE 中、制御電流電解法で検討した。結果を Table 1 と Table 2 にまとめる。MTMT-TTP の AuI $_2$ 塩と BF $_4$ 塩は、現在のところ、得られていない。また、MT-BMDT の PF $_6$ 塩と AsF $_6$ 塩は、X 線構造解析により同型構造を有していることを明らかにした。

Table 1. Conducting behavior of MTMT-TTP salts.

Anion	$\sigma_{IT}/S\text{ cm}^{-1}$
I $_3^-$	1.8×10^{-3} ($E_a = 130\text{ meV}$) ^a
AuI $_2^-$	— ^b
BF $_4^-$	— ^b
ClO $_4^-$	< 10^{-6c}
PF $_6^-$	< 10^{-6c}
AsF $_6^-$	< 10^{-6c}

^a Measured on a single crystal. ^b Not obtained. ^c Measured on a compressed pellet.

Table 2. Conducting behavior of MT-BMDT salts.

Anion	$\sigma_{IT}/S\text{ cm}^{-1}$
I $_3^-$	1.8 ($E_a = 85\text{ meV}$) ^a
AuI $_2^-$	5.1×10^{-1} ($E_a = 56\text{ meV}$) ^a
BF $_4^-$	5.3 ($E_a = 26\text{ meV}$) ^a
ClO $_4^-$	5.9 ($E_a = 30\text{ meV}$) ^a
PF $_6^-$	2.5×10^{-3} ($E_a = 79\text{ meV}$) ^b
AsF $_6^-$	2.2×10^{-2} ($E_a = 85\text{ meV}$) ^b

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

【参考文献】

[1] 第 2 回分子科学討論会 2008 福岡, 3P018.