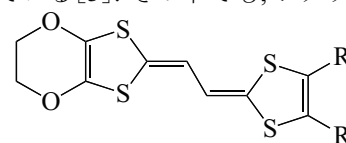


DMEDO-EBDT 塩の構造と物性

(愛媛大院理工*, 京大低物セ**) ○森川 徹*, 高橋 守*, 白旗 崇*, 宮本 久一*
中野 義明**, 矢持 秀起**, 御崎 洋二*

【序】BEDO-TTF塩は対アニオンのサイズ・形によらず、金属的挙動を示す。これは自己会合性によるものであり、これを抑制したEDO-TTFのPF₆塩は280 Kで金属-絶縁体転移を起こす[1]。さらに光を照射することで絶縁体-金属転移(光誘起相転移)を起こすものとして知られている[2]。以前、我々はさらなる自己会合性の抑制に基づく金属相の不安定化を目的にエチレンジオキシ基を有するビニローグTTFであるEDO-EBDT誘導体を合成し、種々の錯体に関して物性を検討している[3]。その中でも、ジメチル体のラジカルカチオン塩である(DMEDO-EBDT)₂PF₆は室温付近で弱い金属的挙動を示し、185 Kで金属-絶縁体転移を起こすことを見出した。この詳細については講演番号3C07にて発表する。本講演では、組成の異なる(DMEDO-EBDT)PF₆と対アニオンサイズを変化させたAsF₆⁻, SbF₆⁻塩の結晶調製を行い、物性の変化を検討したので報告する。



EDO-EBDT(R = H)
BCMEDO-EBDT(R = CO₂Me)
BTMEDO-EBDT(R = SMe)
DMEDO-EBDT(R = Me)

【結果と考察】新規ラジカルカチオン塩は EtOH 中 5 °C で DMEDO-EBDT と対応する支持電解質(TBA•PF₆, TBA•AsF₆, PPN•SbF₆)を電気分解することより調製した。それぞれのラジカルカチオン塩の結晶の様子、室温伝導度を Table 1 にまとめた。PF₆⁻, AsF₆⁻塩では黒色板状晶と緑色ブロック状晶が、SbF₆⁻塩では緑色ブロック状晶が得られた。緑色ブロック状晶である PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻塩の室温伝導度はそれぞれ 5.8×10^{-8} , 1.2×10^{-8} , 5.3×10^{-7} S cm⁻¹ であり、低い伝導度を示した。これら三つの緑色ブロック状晶のうち、PF₆⁻, AsF₆⁻塩について X 線結晶構造解析を行い、結晶学的データを Table 2 に示した。この結果、PF₆⁻, AsF₆⁻塩の緑色ブロック状晶は同型構造であることが分かる。ドナー分子とアニオン分子はそれぞれ結晶学的に一分子独立、組成比 1:1 である。ドナー分子は 2:1 塩でエチレン炭素は disorder していたが、1:1 塩では order している。一方でアニオン分子は回転により激しく disorder している。side-by-side の S⋯S 接触はほとんどなく(3.794(3) Å), 面間距離は 3.42, 3.60 Å であることから強く二量化していると考えられる。ドナー分子が+1 価にイオン化していること、強く二量化していることから、この塩はバンド絶縁体であると考えられ、低い伝導度($\sigma_{\text{rt}} = 5.8 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹)であることと一致する。

Table 1. DMEDO-EBDT 塩の結晶の様子と伝導性

Anion	appearance	D:A	σ_{rt} (S cm ⁻¹) ^(a)	conducting behavior ^(b)
PF ₆ ⁻	black plate ^(c)	2:1	5.9×10^1	$T_{\text{MI}} = 185$ K
	green block	1:1	5.8×10^{-8}	-
AsF ₆ ⁻	black plate	-	1.8×10^2	$T_{\text{MI}} = 87$ K
	green block	1:1	1.2×10^{-8}	-
SbF ₆ ⁻	green block	-	5.3×10^{-7}	-

^(a)Measured by the four-terminal method for black plate and the two-terminal method for green block.

^(b) T_{MI} : Metal-to-insulator transition temperature. ^(c)Will be reported on the oral presentation 3C07.

AsF₆ 塩の黒色板状晶については四端子法により伝導度の測定を行った。この塩は室温付近では、金属的挙動を示し、約 200 K で抵抗が最小となり、200 K 以下ではゆっくり抵抗が上昇するものの変化は小さい。さらに低温にすると、87 K で金属-絶縁体転移を示した。この伝導挙動は(DMEDO-EBDT)₂PF₆によく似ている。予備的な構造解析の結果、類似の格子パラメータであることから、組成が 2:1 でドナー分子配列も似ていると推測される。しかしながら、金属-絶縁体転移温度(T_{MI})はアニオンサイズの大きな AsF₆ 塩($T_{MI} = 87$ K)の方が PF₆ 塩($T_{MI} = 185$ K)よりも小さくなっており、一般的な化学圧力とは逆になっている。同様のアニオンサイズ効果は(EDO-TTF)₂XF₆において報告されており、(DMEDO-EBDT)₂PF₆と(EDO-TTF)₂PF₆の構造類似性を考慮すると妥当であると考えられる。現在、このアニオンサイズ効果を考察するため、構造解析を検討している。

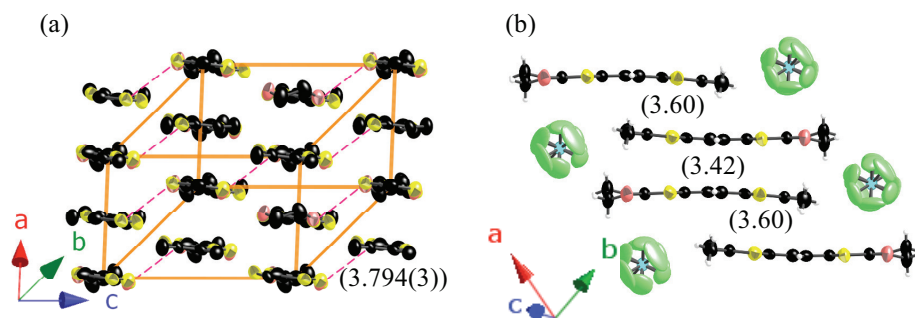


Fig. 1. (DMEDO-EBDT)PF₆ の結晶構造. (a)ドナー分子配列. (b)カラム構造.

Table 2. PF₆, AsF₆ 塩の結晶学的データ

Anion	PF ₆ ⁻ (block)	AsF ₆ ⁻ (block)
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	8.774(3)	8.8831(15)
<i>b</i> , Å	9.074(3)	9.0781(16)
<i>c</i> , Å	11.983(3)	11.968(2)
α , °	68.993(4)	69.425(2)
β , °	75.684(4)	76.706(2)
γ , °	79.845(4)	80.570(2)
<i>V</i> , Å ³	858.9(4)	875.7(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>R</i> ₁	0.0768	0.0722
<i>wR</i> ₂	0.1705	0.2167
Goodness of fit	0.951	1.078

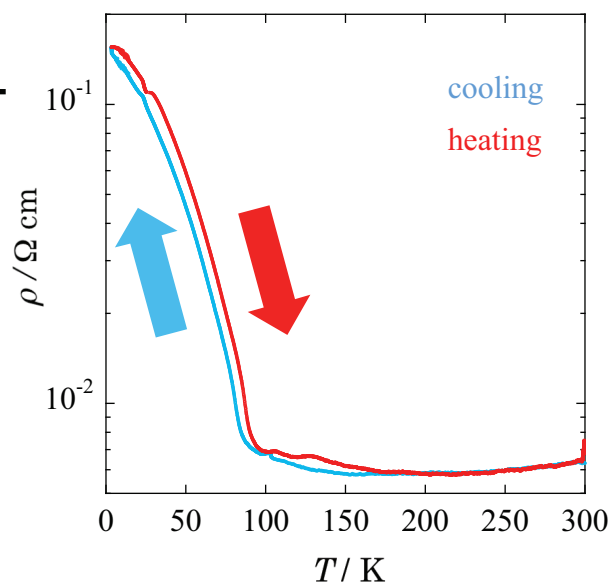


Fig. 2. DMEDO-EBDT の AsF₆ 塩 (黒色板状晶)の伝導挙動

【謝辞】伝導度測定において、御世話になった大阪府立大学理学研究科藤原秀紀講師に深く感謝致します。

【参考文献】

- [1] A. Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2600–2602.
- [2] M. Chollet *et al.*, *Science* **2005**, *307*, 86–89.
- [3] 森川他, 日本化学会第 89 回春季年会, **2009**, 3E7-26