

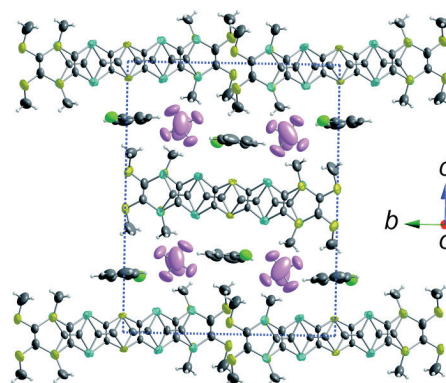
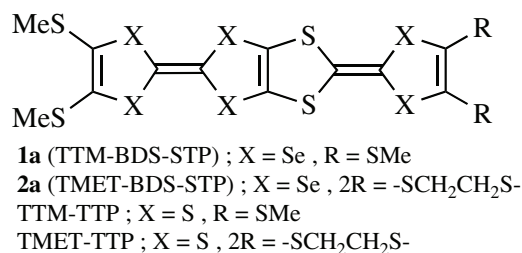
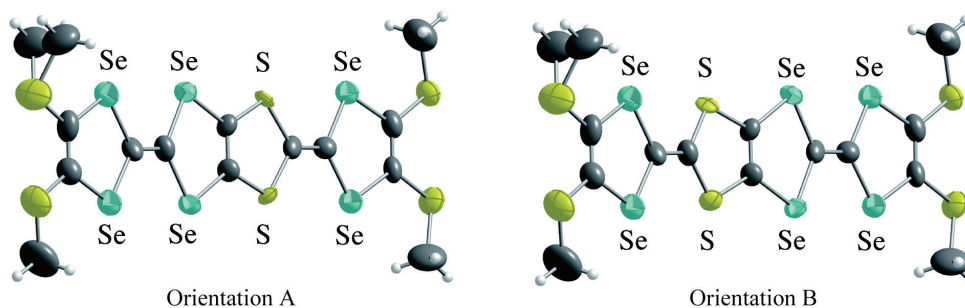
## 2P056

## アルキルチオ基を有する BDS-STP 塩の構造と物性

(愛媛大院・理工)○和田 成統, 渡邊 正樹, 白旗 崇, 宮本 久一, 御崎 洋二

【序】これまで当研究室では、多くの TTP 系ドナーを合成し、その CT 錯体及びラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行い、多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示す事を明らかにしてきた[1]。その例として、TTM-TTP[2]は多くのラジカルカチオン塩において組成比 1:1 塩をとるにもかかわらず、低温まで金属的挙動を示すことから興味深く、バンド幅を増大させることで更なる伝導性の向上が期待できる。一方、TMET-TTP[3]の塩の多くが  $\theta$  型と呼ばれるドナー配列をとり、バンド幅を増大させることで超伝導発現が期待できる。TTP の修飾例として、骨格中の S を Se へ置換することが挙げられる。これによって、1) S 原子より強い Se...Se 接触、2) バンド幅の増大、が期待できる。今回は TTM-TTP、TMET-TTP の誘導体として、TTP 骨格の片側を Se で置換し、両側にジセレンール環を有した BDS-STP にアルキルチオ基を導入した、**1a, b** を合成し、そのラジカルカチオン塩を作製した。今回は、それらの塩の構造と物性について報告する。

【結果と考察】電解法により **1a** の PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub> 塩の単結晶が得られた。良質な結晶で X 線結晶構造解析が可能であった PF<sub>6</sub> 塩の結晶学データは次の通りである; monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.779(1)$ ,  $b = 17.900(3)$ ,  $c = 22.767(4)$  Å,  $\beta = 90.429(5)^\circ$ ,  $V = 3170.2(9)$  Å<sup>3</sup>,  $R1 = 0.102$ 。ドナー分子、PF<sub>6</sub> アニオン、結晶溶媒のクロロベンゼンがともに 1 分子独立であり、このことからこの塩の組成は D:A:solvent = 1:1:1 である。**(1a)(PF<sub>6</sub>)(PhCl)** の結晶構造を Fig. 1 に示す。ドナーは  $a$  軸に沿って積層しており、ドナー短軸( $c$  軸)方向に PF<sub>6</sub> と PhCl が存在するため、この方向に相互作用はない。一方、分子長軸方向( $b$  軸)に弱い相互作用が形成されている。Fig. 2 にドナー分子の配向の乱れの様子を示す。ドナー分子中央の STP 骨格に配向の乱れがあり、配向 A、B として解析を行ったところ、一つのドナーサイトにそれぞれ 55, 45% の割合で存在していることが分かった。さらに分子末端の

Fig. 1. **(1a)(PF<sub>6</sub>)(PhCl)** の結晶構造.Fig. 2. **(1a)(PF<sub>6</sub>)(PhCl)** におけるドナー分子の配向の乱れの様子.

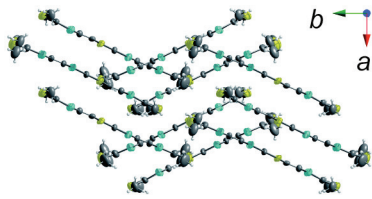


Fig. 3. ドナー分子の積層様式. 配座 B は省略している.

チオメチル基の一つのメチル基が熱振動により disorder している.

Fig. 3,4 にドナー分子(配座 A)の配列パターンを示す. disorder したチオメチル基が交互になるように head-to-tail で積層している. また、アニオンと結晶溶媒で形成される絶縁層で隔てられたドナー層は立体交差していることが分かる(Fig. 3). 配座 A, B それぞれから求めた重なり積分の値、バンド分散図をそれぞれ Table 1、Fig. 5 に示した. 配座 A, B 共に  $a1$  より  $a2$  の値が大きいことから、2 量化していることが分かる. この結果、計算されたバンド分散図は大きく上下に分裂したバンドの間(バンドギャップ)にフェルミ準位がある絶縁体のバンド構造である. また、 $a1$ ,  $a2$  は配座 B より A の方が大きく、 $q1$ ,  $q2$  は配座 A より B ほうがかなり大きい. これは拡張ヒュッケル法による分子軌道計算より求められた HOMO の軌道係数が TSF 部位よりも STF 部位の方に偏ることから説明できる.

**1a** の PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub> 塩の単結晶及び、TCNQ 錯体の加圧成型試料の伝導度を測定した. Fig. 5 に示すように、いずれも半導体的挙動を示した. それぞれの室温伝導度と活性化エネルギーを Table 2 にまとめた. PF<sub>6</sub> 塩は 1:1 塩であるが、バンド絶縁体としては比較的高い伝導度を示した. また、TCNQ 錯体は加圧成型試料で小さな活性化エネルギーであることから単結晶では金属的挙動が期待される. **1b** の電荷移動錯体については、当日報告する.

Table 2. 室温伝導度と活性化エネルギー

Acceptor	$\sigma_{\text{rt}}$ (S cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
PF <sub>6</sub>	6.2	0.11
AsF <sub>6</sub>	0.62	0.11
SbF <sub>6</sub>	0.87	0.096
TCNQ	20	0.045

【参考文献】

- [1] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **23**, 1653 (1994). [2] T. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 661 (1994). [3] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **22**, 729 (1993)

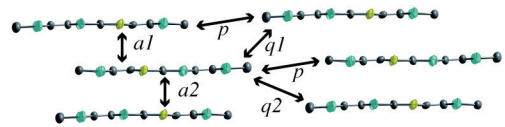


Fig. 4. 分子短軸方向からみたドナー分子配列. 配座 B 及びチオメチル基は省略している.

Table 1. 重なり積分値

	$a1$	$a2$	$p$	$q1$	$q2$
A	20.7	34.1	0.375	0.0548	0.0300
B	12.7	26.1	0.644	1.65	1.00

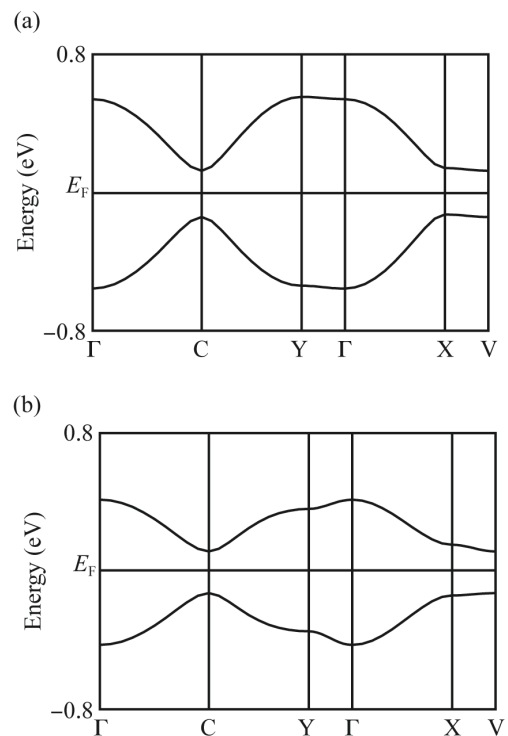


Fig. 5. **1a** の PF<sub>6</sub> 塩のバンド分散図; (a) Orientation A; (b) Orientation B.

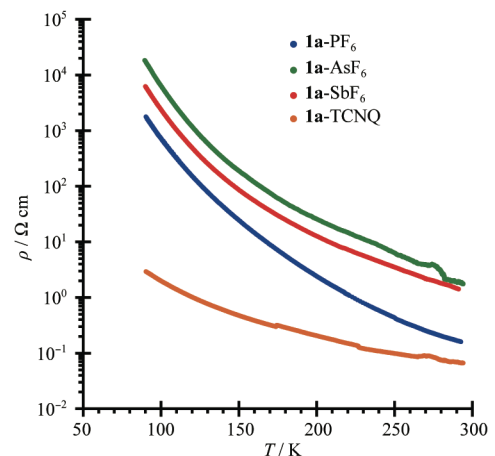


Fig. 6. **1a** の電荷移動錯体の伝導挙動.