

立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御

(兵庫県大院・物質理¹, 首都大院・理工²)○市川俊¹, 下野智史¹, 坏広樹¹, 中辻慎一¹, 山田順一¹, 菊地耕一²

BDH-TTP (Figure 1) は種々のアニオンとの電荷移動錯体で安定な金属状態を与えることが知ら

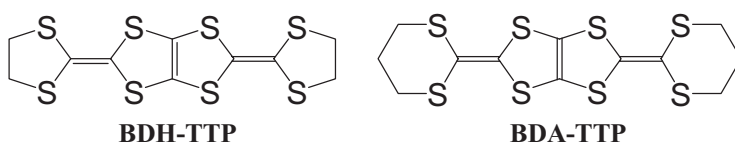
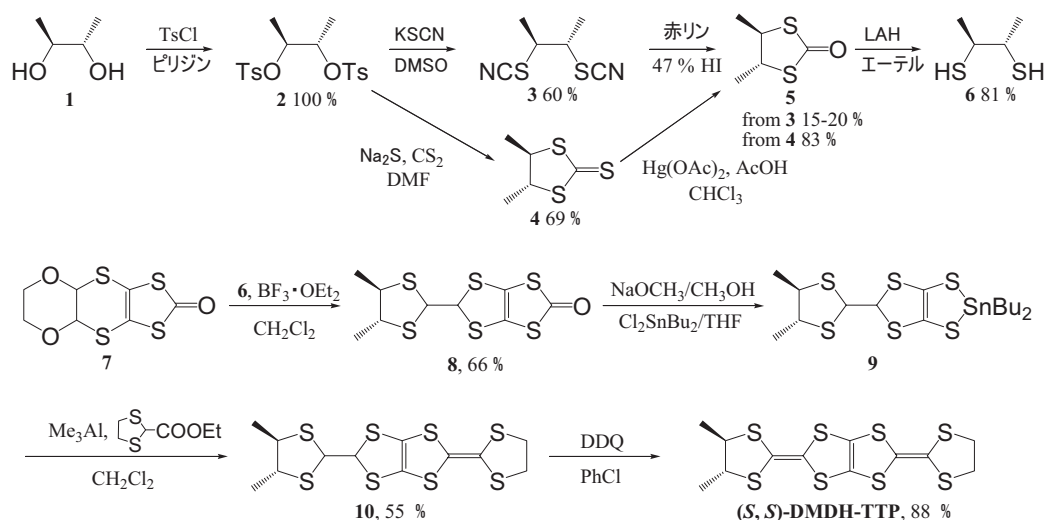


Figure 1. BDH-TTPとBDA-TTP

れている。それゆえBDH-TTPの電子相関制御を目的として、 σ 骨格を拡張したドナー分子 BDA-TTP (Figure 1) とその電荷移動錯体が合成され、常圧下・加圧下共にいくつかの超伝導体が見出されている。一方で、アルキル基の導入もまた電子相関制御に有効であることが示唆されており、BEDT-TTFに二つのメチル基を導入したキラルな(*S,S*)体と *meso* 体からは圧力誘起超伝導体が得られることが報告されている^{1,2}。我々は立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御を目指し、BDH-TTPに2つのメチル基を導入した(*S,S*)-DMDH-TTP, (\pm)-DMDH-TTP, *meso*-DMDH-TTP とそれらの電荷移動錯体を開発しており、立体化学によりさまざまな伝導挙動を実現できることが明らかになりつつある。今回、その中で (*S,S*)-DMDH-TTPのAuI₂塩の結晶構造や常圧・加圧下伝導挙動について報告する。

(*S,S*)-DMDH-TTPの合成は以下のスキームで行った。

Scheme 1. (*S,S*)-DMDH-TTPの合成

これまでケトン **5** を合成する際チオン体 **3** を経由していたが³、赤リンとヨウ化水素酸との反応収率がネックであった。そこでチオン体 **4** を経由する改良法を検討したところ、**5** を収率約 5 倍、反応時間約 1/5 で得ることに成功した。それ以降は常法を用いて合成し暗黄色粉末としてドナー分子を得た。電荷移動錯体、 $[(S, S)\text{-DMDH-TTP}]_2\text{AuI}_2$ はビーカー型電解セルを用いた制御電流法で黒色針状晶として得られた。

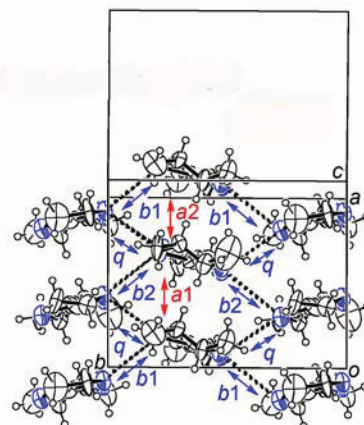


Figure 2. ドナー配列

この錯体の X 線構造解析を行ったところ、ドナー分子は 2 分子独立で α 型の配列をとっており、カラム間に $S \cdots S$ 接触 ($< 3.70 \text{ \AA}$, 黒破線) が存在していることがわかった。

(Figure 2) ドナー分子は平面的で、鏡

像異性体は確認されなかった。また計算により重なり積分の値がそれぞれ $a1 = 5.96$, $a2 = 5.81$, $b2 = 10.2$, $q = -6.28$, $b1 = 11.1$ ($\times 10^{-3}$) と求められ、この錯体はダイマー性が弱く、2 次元的なフェルミ面を有していることが明らかとなった。(Figure 3) さらにこのバンド構造は圧力下で超伝導を示す $(\text{BDA-TTP})_2\text{FeCl}_4$ のものと非常によく似ていることもわかった。

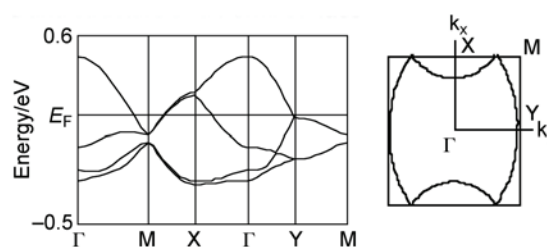


Figure 3. バンド構造とフェルミ面

交流 4 端子法により $[(S, S)\text{-DMDH-TTP}]_2\text{AuI}_2$ の伝導挙動を測定したところ、室温伝導度が $400\text{-}500 \text{ S cm}^{-1}$ で約 95 K まで金属的であり、95 K 付近で M-I 転移を起こすことが明らかとなった。(Figure 4) この錯体のバンド構造が $(\text{BDA-TTP})_2\text{FeCl}_4$ のものと似ていたことから、現在超伝導相を探索するために圧力下での伝導度測定を行っている。当日はこの圧力下伝導度測定の結果も含め、この錯体の伝導挙動について詳細に報告する予定である。

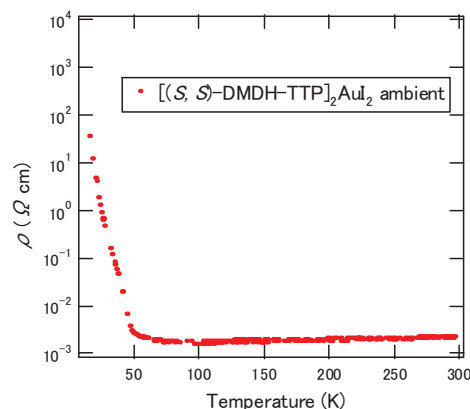


Figure 4. 電気抵抗率の温度依存性

1. J. S. Zambounis *et. al.*, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 33.
2. S. Kimura *et. al.*, *Chem. Commun.*, **2004**, 2454.
3. E. J. Corey *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2938.