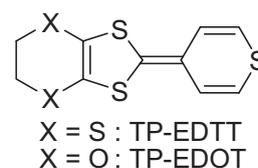


## TP-EDTT をドナーとする陽イオンラジカル塩の

## 合成およびその構造、物性に関する研究

(京都大学大学院理学研究科<sup>1</sup>, 京都大学低温物質科学研究センター<sup>2</sup>, 分子科学研究所<sup>3</sup>)○西 駿明<sup>1,2</sup>, 中野 義明<sup>2</sup>, 売市 幹大<sup>3</sup>, 薬師 久彌<sup>3</sup>, 矢持 秀起<sup>2</sup>

【序】本研究では、TP-EDTT (2-(thiopyran-4-ylidene)-4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole) をドナーとする錯体を合成し、それらの構造と物性を検討した。TP-EDTT は、BEDT-TTF (ET)と BTP をハイブリッドさせた低対称ドナーである。既報の酸素類縁体 TP-EDOT は、末端の硫黄原子による分子長軸方向への分子間相互作用が見られる錯体を与えた。本研究では、分子短軸方向の分子間接触の機会を増やすことを目的として、TP-EDOT のエチレンジオキシ基をエチレンジチオ基に変えることを考えた。TP-EDTT は、すでに大坪らによって合成され、有機アクセプターとの錯体が研究されている。本研究では、TP-EDTT と無機陰イオンとの錯体を検討した。



【実験】TP-EDTT は文献記載の方法に従って合成した(T. Otsubo *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 1815)。陽イオンラジカル塩は、プロパノール、エタノールとクロロベンゼンの混合溶液、エタノールとベンゾニトリルの混合溶液中で定電流電解法により作製した。代表的な作製条件を表1にまとめた。得られた錯体のラマン分光、電気伝導度測定、X線構造解析、EDX による組成分析を行った。

表1 陽イオンラジカル塩の作製条件と収量

	TP-EDTT (mg)	電解質 (mg)	溶媒 (mL)	電流 ( $\mu$ A)	期間 (日)	収量 (mg)
GaCl <sub>4</sub> 塩	10.1	(TBA)GaCl <sub>4</sub> 100.5	EtOH 17, PhCN 1	0.5	61	7.0
PF <sub>6</sub> 塩	10.2	(BMI)PF <sub>6</sub> 107.9	EtOH 12, PhCl 6	0.5	32	5.2
SbF <sub>6</sub> 塩	12.8	(BMI)SbF <sub>6</sub> 153.9	1-PrOH 18	0.5	84	10.6

TBA = tetra-*n*-butylammonium, BMI = butylmethylimidazolium

【結果・考察】対イオンとして PF<sub>6</sub>、GaCl<sub>4</sub> を用いると、それぞれ黒色微結晶、黒色ブロック状結晶が得られた。これらのうち、GaCl<sub>4</sub> 塩については、その結晶構造を既に報告しており、組成は 1 : 1 である。一方で、対イオンとして SbF<sub>6</sub> を用いると黒色板状結晶と黒色針状結晶の 2 種類が得られた。

SbF<sub>6</sub> 塩 (板状) は X 線構造解析に適した単結晶を与えた。ドナーと陰イオンの比は 2 : 1 であった (三斜晶系,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.496(2)$ ,  $b = 7.197(3)$ ,  $c = 15.294(4)$  Å,  $\alpha = 95.58(3)$ ,  $\beta = 102.09(2)$ ,  $\gamma = 101.41(2)^\circ$ ,  $V = 678.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ )。TP-EDTT 分子は head-to-tail 型に積層し二量化した積層カラムを形成していた (図1)。バンド計算を行うとフェルミ面の存在が予想されたが、電気伝導度測定の結果、室温比抵抗 1.6 Ωcm の半導体 (活性化エネルギー 0.08 eV) であることがわかった。

既報の (TP-EDTT)GaCl<sub>4</sub>、(TP-EDTT)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> (板状)、中性の TP-EDTT のラマンスペクトルを、他の塩のそれと併せて、図2にまとめた。実測スペクトルの帰属を行うために B3LYP/6-31G(d,p) レベルで振動解析を行い、ドナー分子の価数に応じて大きくシフトし、かつ十分な強度を持つピークを探した。C=C 伸縮振動モードである  $\nu_7$  (0

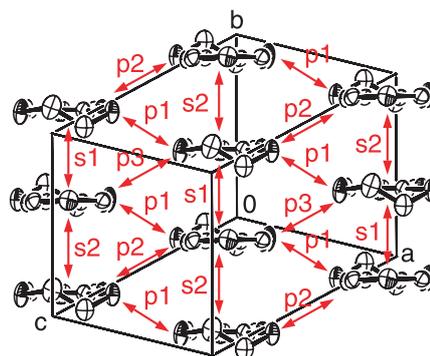


図1 (TP-EDTT)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> (板状)におけるドナー分子配列。硫黄の 3d 軌道を含めて計算した重なり積分値:  $s_1 = 16.1$ ,  $s_2 = 8.2$ ,  $p_1 = -2.3$ ,  $p_2 = 2.4$ ,  $p_3 = 1.0 \times 10^{-3}$ 。

価で  $1501$ 、 $+1$  価で  $1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_6$  ( $1544$ 、 $1405\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_5$  ( $1627$ 、 $1585\text{ cm}^{-1}$ ) が該当することが分かった。ただし、 $\text{TP-EDTT}^+$  の  $\nu_7$  モードと  $\text{TP-EDTT}^0$  の  $\nu_6$  モードの強度は小さいと予測された。実測のスペクトルにおいては、 $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$  では  $1426\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_6$  に帰属されるバンドが観測された。現在のところ原因は不明であるが  $\nu_5$  に対応するバンドは 2 本に分裂していた。中性の  $\text{TP-EDTT}$  では  $1499\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_7$ 、 $1515\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_6$ 、 $1615\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_5$  に帰属されるバンドが観測できた(表 2)。

$(\text{TP-EDTT})_2\text{SbF}_6$  (板状) では  $\text{TP-EDTT}$  と  $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$  と異なるラマンシフトを示すバンドが観測された。 $1488\text{ cm}^{-1}$  バンドは  $\nu_6$  もしくは  $\nu_7$  へ帰属することができ、 $1599\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $\nu_5$  に帰属することができる。 $\text{GaCl}_4$  塩の 2 本に分裂していた  $\nu_5$  モードのうち高波数側、低波数側、または、それらの平均を  $+1$  価の基準として、 $0$  価の  $\nu_5$  モードとの間で価数とラマンシフトの間に線型関係を仮定することにより、 $\text{SbF}_6$  塩 (板状) の価数を見積もったところ、 $+0.35 \sim +0.68$  となった。また、 $320\text{ K}$  から  $6\text{ K}$  の間でこの塩のラマンスペクトルを測定したが、温度低下に伴いスペクトルの先鋭化は見られるものの、スペクトルの分裂等の際立った温度変化は見られなかった。したがって、測定全温度領域において電荷分離は起きていないと考えられる。 $X$  線構造解析とラマン分光の結果を併せて考えると、 $(\text{TP-EDTT})_2\text{SbF}_6$  (板状) は強く二量化したドナーからなるモット絶縁体であると考えられる。

今回新たに得られた  $\text{PF}_6$  塩および  $\text{SbF}_6$  塩 (針状) についてラマンスペクトルの測定を行ったところ、 $\text{GaCl}_4$  塩と同様のスペクトルが得られた。精度は悪いが、EDX の結果からも、これらは  $1:1$  の組成を持つと考えられる。 $\text{PF}_6$  塩については以前  $(\text{TP-EDTT})_3(\text{PF}_6)_2$  を報告しているが、今回は組成の異なる塩が得られた。

以上、 $(\text{TP-EDTT})_2\text{SbF}_6$  (板状) の電子状態を明らかにし、また、新たな  $\text{TP-EDTT}$  陽イオンラジカル塩を作製できた。

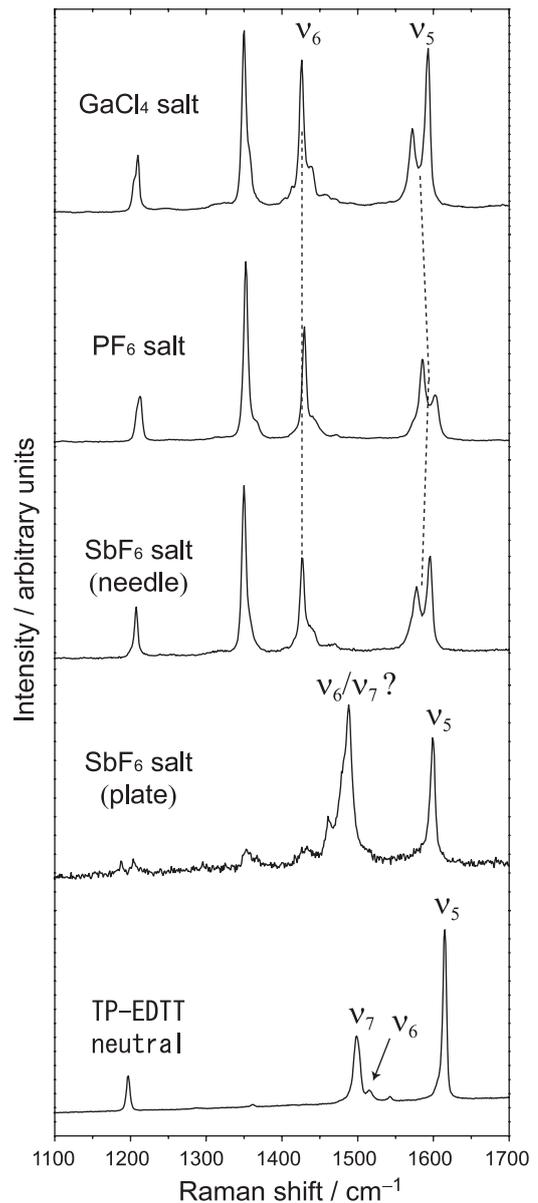


図 2 568 nm の励起光で測定したラマンスペクトル

表 2 ラマンシフト、および、EDX、 $X$  線構造解析から推測される組成比

	外見	ラマンシフト / $\text{cm}^{-1}$			ドナー : 陰イオン	
		$\nu_7$	$\nu_6$	$\nu_5$	EDX	$X$ 線構造解析
$\text{GaCl}_4$ 塩	黒色ブロック状 結晶		1426	1593 1572	0.92 : 1	1 : 1
$\text{PF}_6$ 塩	黒色微結晶		1430	1603 1585	0.93 : 1	
$\text{SbF}_6$ 塩	黒色針状結晶		1426	1596 1578	0.82 : 1	
$\text{SbF}_6$ 塩	黒色板状結晶		1488	1599	1.84 : 1	2 : 1
$\text{TP-EDTT}$ (中性)	赤橙色針状結晶	1499	1515	1615		