

(±)-, (S, S)-, meso-DMDH-TTP の電荷移動錯体の

の合成と構造及び物性

(兵庫県大院・物質理)

○市川俊, 三浦弘貴, 坪広樹, 中辻慎一, 山田順一

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

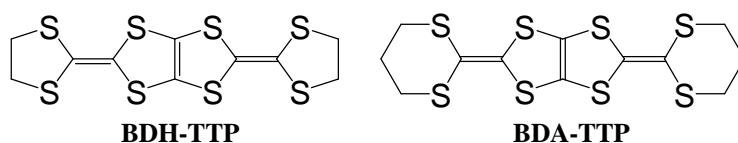


Figure 1. BDH-TTPとBDA-TTP

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。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, (±)-DMDH-TTP, meso-DMDH-TTP とそれらの電荷移動錯体を合成し、それらの構造や電気伝導性を調べた。

電荷移動錯体の単結晶は AuI_2 , FeCl_4 , GaCl_4 , AsF_6 , TaF_6 塩について制御電流法を用いて作製した。電気伝導度測定の結果、meso-DMDH-TTP の電荷移動塩についてはすべて金属的挙動を示すことが明らかとなった。一方で(S, S)-及び(±)-DMDH-TTP の電荷移動塩では全てにおいて MI 転移を示し、 AuI_2 塩以外はドナー・アクセプター比が 3:1 であった。(S, S)-及び(±)-の FeCl_4 , GaCl_4 , AsF_6 塩は鏡像異性体の存在による静的ディスオーダーの有無という点で異なっていたが、結晶構造や電子構造は基本的に同じであった。これらの塩の中で TaF_6 塩についてのみ、(S, S)-, (±)-, meso-DMDH-TTP の三つの電荷移動塩のすべてで異なっていた。(meso-DMDH-TTP) $_2\text{TaF}_6$ 塩は結晶内に二種類のドナーカラムが存在しておりそれぞれ β 型と β' 型であった。バンド計算を行った結果、 β 型カラムについては二次元のフェルミ面が得られ、 β' 型カラムについては一次元的なものが得られた。電気伝導挙動は低温まで金属的挙動を保つことがわかった。[(±)-DMDH-TTP] $_3\text{TaF}_6$ は λ 型のドナー配列を取っており、単斜晶系で空間

群は $P2_1/n$ であった。バンド計算を行ったところ、積層カラム方向で 4 量体 2 量体を形成していることが示唆された。フェルミ面は二次元的なポケットを形成していた。電気伝導性を調べたところ約 60 K で MI 転移を起こすことが明らかとなった。[(*S, S*)-DMDH-TTP]₆(TaF₆)₂ においても λ 型のドナー配列を取っており、格子定数は(±)体のものとはほぼ同じであった。しかしながら、ドナー分子がキラリティーを持っているために、 n 映進対称性を持ち得ず、空間群は $P2_1$ をとっていた。バンド計算の結果、(±)体とは異なり、この錯体は積層カラム方向でほぼユニホームスタックを形成していた。バンド分散やフェルミ面においても若干の違いがみられることがわかった。電気伝導度測定の結果、この錯体は約 120 K 付近で MI 転移を起こすことが明らかとなった。

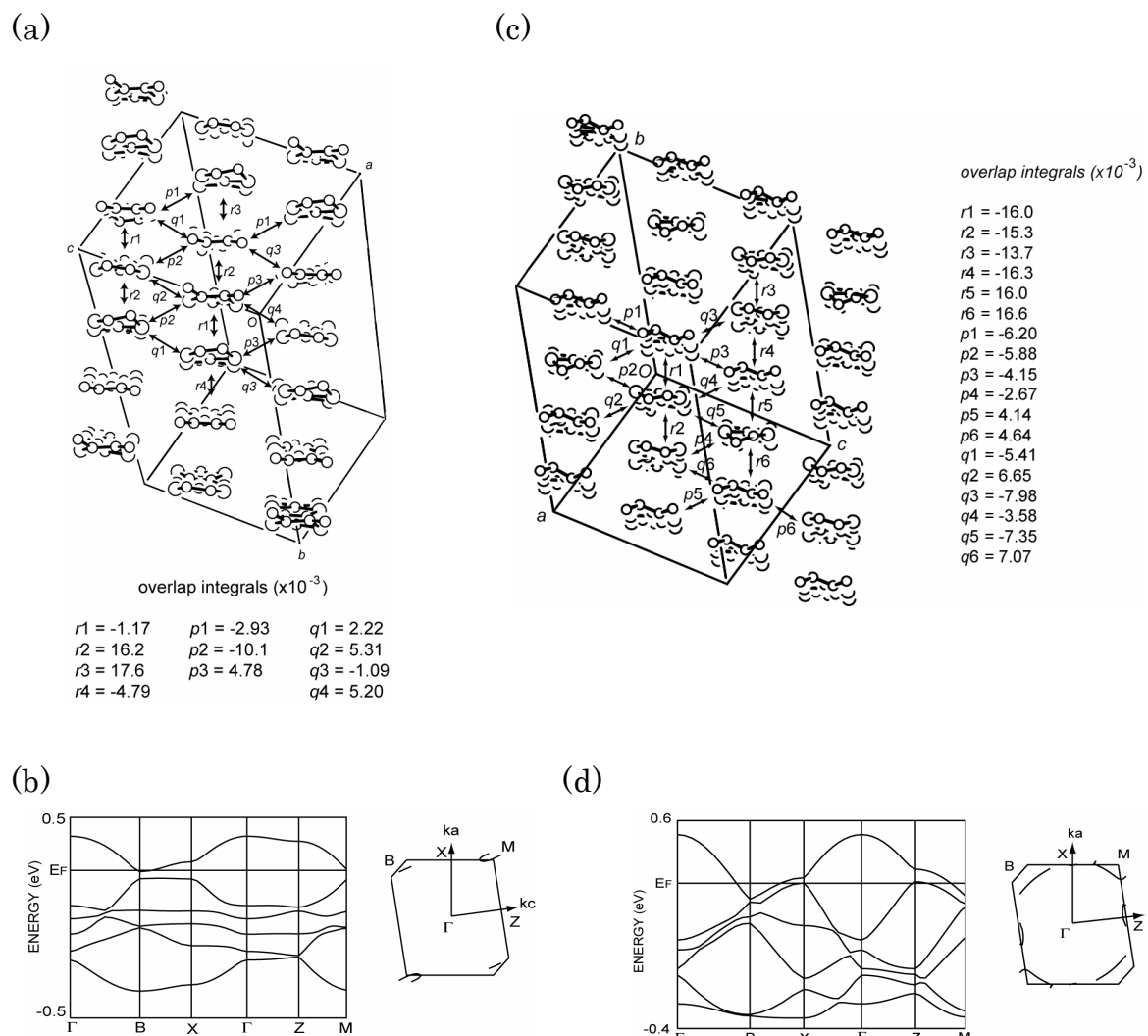


Figure 2.

(a), (b), (±)体のドナー配列、相互作用及びバンド構造
(c), (d), (*S, S*)体のドナー配列、相互作用及びバンド構造