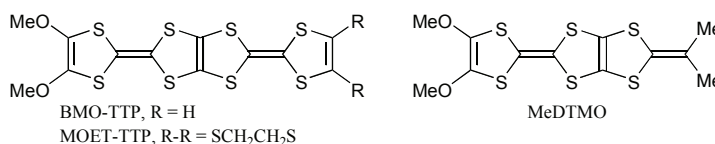


メキシ基を有する新規電子供与体を成分とする分子性導体の構造と物性

(愛媛大院理工¹, 愛媛大工², 東工大院理工³)○白旗 崇¹, 伊藤 鉄也¹, 朝光 直也², 土岐 慎也², 宮本 久一¹,
川本 正³, 森 健彦³, 御崎 洋二¹

【序】我々は酸素官能基を有する電子供与体に着目し、これらを成分とする分子性導体について研究を行っている。酸素官能基としてエチレンジオキシ基を有する電子供与体については多くの報告例があるものの、メキシ基を有する電子供与体の報告は非常に少ない。また、メキシ基を有する TTF 誘導体の電荷移動錯体は結晶性が良くないことや伝導性の低いものが多いなど問題点があった^[1]。最近我々は数多くの分子性金属を与える TTP 骨格に着目し、メキシ基を有する新規 TTP 誘導体を合成し、(BMO-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆)においてβ型のドナー分子配列を形成していることや、二つのメキシ基の間に分子内 CH…O 型の水素結合が形成されることを明らかにした^[2]。今回我々はメキシ基が結晶構造に与える影響をより詳細に調べるため、二つのメキシ基とエチレンジオキシ基を有する MOET-TTP 塩を作製し、構造と伝導性を明らかにした。また、骨格の異なる DT-TTF にメキシ基を導入した MeDTMO^[3]の AsF₆ 塩の構造と伝導性について併せて報告する。



メキシ基を有する電子供与体

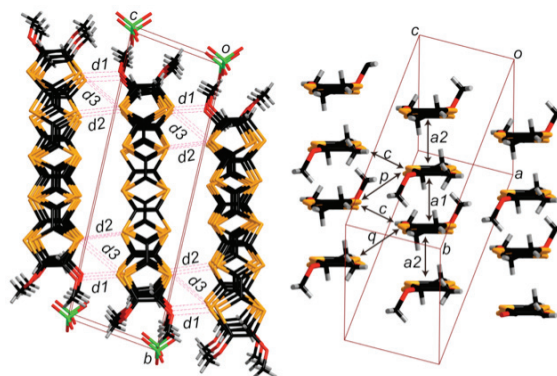
【実験】(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)および (MeDTMO)₂AsF₆の単結晶は電解法により作製した。MOET-TTP 塩の作製はクロロベンゼン(6% (v/v), EtOH)中で、MeDTMO 塩の作製はエタノール中で、対応するテトラブチルアンモニウム塩を支持電解質と

表1 結晶パラメータ

Compound	(MOET-TTP) ₂ ClO ₄	(MOET-TTP) ₂ PF ₆	(MeDTMO) ₂ AsF ₆
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (#12)
<i>a</i> / Å	8.109(3)	8.071(2)	35.24(3)
<i>b</i> / Å	20.422(7)	20.894(4)	12.186(9)
<i>c</i> / Å	6.536(2)	6.4845(15)	3.956(3)
α / °	98.23(3)	97.634(18)	90
β / °	94.38(4)	93.689(16)	92.40(1)
γ / °	78.06(3)	77.408(14)	90
<i>V</i> / Å ³	1046.7(7)	1057.1(4)	1697.7(22)
<i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _w	0.0656, 0.1756	0.0963, 0.2461	0.0954; 0.2791
<i>GOF</i>	1.150	0.976	1.134

して使い 25 °C で行った。暗茶色の板状晶として (MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)を、茶色の細長い板状晶として (MeDTMO)₂AsF₆を得た。得られた単結晶を用いてX線結晶構造解析を行い、抵抗の温度依存性を測定した。

【結果と考察】(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)および (MeDTMO)₂AsF₆の結晶パラメータを表1に示す。(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)は互いに同型であり、BMO-TTP 塩の構造に類似している。ドナ

図1 (MOET-TTP)₂ClO₄の結晶構造. *d*₁ = 3.245(4), *d*₂ = 3.512(1), *d*₃ = 3.486(2) Å

一分子は一分子独立で一般位置にあり、アニオン分子は中心の塩素原子やリン原子が格子点に位置しているため、ドナーとアニオンの比は2:1である。また、四面体イオンである ClO_4^- の酸素原子は対称心上に塩素原子があるためディスオーダーしている。図1に $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ の結晶構造を示す。ドナー分子は a 軸方向に沿ってカラムを形成し、 ac 面に β 型の伝導層が形成されている。これまでの TTP 導体の研究から分子内にカルコゲノメチル基とエチレンジチオ基が同時に存在する場合、 θ 型の分子配列を与えやすいことが知られていた^[4]。しかしながらメキシ基とエチレンジチオ基が同時に存在する MOET-TTP 塩では β 型の分子配列の塩が得られている。MOET-TTP 塩でも BMO-TTP 塩でみられたメキシ基の分子内水素結合が形成されている。このような分子内水素結合は他のカルコゲノメチル基ではあまりみられないため、この分子内水素結合が β 型の分子配列を優勢にしている原因の一つと考えられる。図2に強結合近似法により計算された $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ のバンド構造とフェルミ面を示す。 k_c - k_a 面内で閉じたフェルミ面を示し、二次元的な電子構造であることが示唆された。

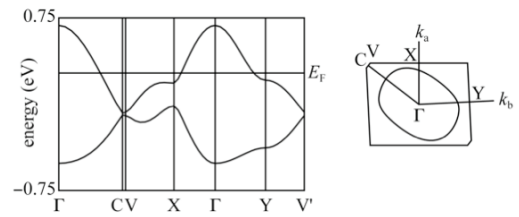


図2 $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ のバンド構造およびフェルミ面。重なり積分値 ($\times 10^{-3}$): $a1 = 19.6$, $a2 = 25.1$, $c = -4.3$, $p = 5.4$, $q = 9.8$ 。

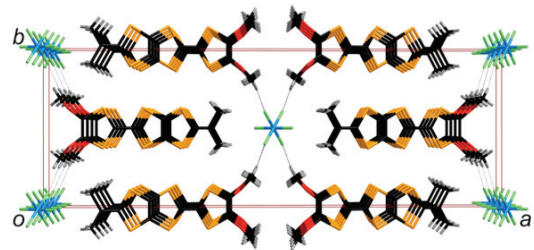


図3 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の結晶構造。

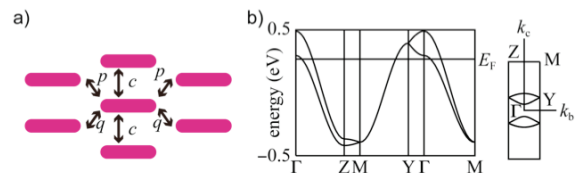


図4 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ a) 模式的なドナー分子配列; b) バンド構造およびフェルミ面。重なり積分値 ($\times 10^{-3}$): $c = -19.7$, $p = 3.1$, $q = 1.8$ 。

$(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の結晶構造を図3に示す。ユニットセル内にドナーが4分子、アニオンが2分子含まれているので、ドナーとアニオンの比は2:1である。ドナー分子は c 軸方向に沿ってユニフォームに積層し、 bc 面に β 型の伝導層が形成されている。メキシ基置換 TTP 系ドナーのラジカルカチオン塩でみられた分子内 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 型水素結合は形成されず互いに開いた構造をとり、アニオンのフッ素原子とドナーのメチル基の間に vdW 半径の和以下の接触がみられる。バンド計算の結果この塩は積層方向(c -軸)に擬一次元的な電子構造を有していることが判った(図4)。

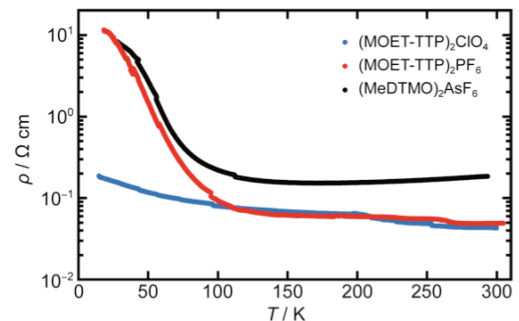


図5 比抵抗の温度依存性。

図5に抵抗の温度依存性を示す。バンド計算から擬一次元的な金属と予想された $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ は室温から金属的な性質を示し、175 K で抵抗が最小となり、それ以下の温度では半導体的に振る舞った。また、二次元的な金属と予想された MOET-TTP 塩は室温から半導体的な性質を示した。 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の金属-半導体転移のメカニズムや MOET-TTP 塩におけるバンド計算と伝導性の矛盾点について現在検討している。

【参考文献】 [1] a) Y. Misaki *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1410; b) H. Nishikawa *et al.*, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1963. [2] 伊藤他, 第90春季年会 **2010**, 3E4-36. [3] 朝光他, 西日本大会2009, **2009**, 2P116. [4] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024301.