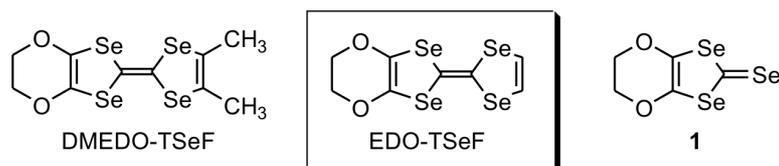


EDO-TSeF カチオンラジカル塩の構造と物性

(長岡技科大)○今久保 達郎, 眞保 和希, 村山 遼式

【序】

エチレンジオキシ基を含む非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF は、 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄] (cyclic ether)の一般式で表される、3系統8種類の常圧有機超伝導体を与える[1,2]。一連の新超伝導体の開発に於いては、新分子ユニット 4,5-ethylenedioxy-1,3-diselenole-2-selone (**1**)の合成に成功[3]したことが研究の基盤となっている。**1**は TTF 系の新物質開発において永年合成が待望されていた分子ユニットであり、既存の分子ユニットと組み合わせることにより、DMEDO-TSeF 以外にも多数の新規非対称ドナー分子の合成が期待できる。中でも、PF₆塩において巨大光応答が報告[4]されているドナー分子 EDO-TTF の TSeF 誘導体である EDO-TSeF は、母体分子である EDO-TTF と比べて分子骨格中に硫黄原子を全く含まない点で明確に異なっている一方で、幾何学的な分子形状はほぼ同じでありながら電子的な摂動が加わった誘導体であると見なすことが出来、構造と物性の両面から興味を持たれる新分子である。我々は、従来の TSeF 誘導体の合成条件を改良することにより EDO-TSeF 分子の効率の良い合成を達成した[5]。今回は、現在検討を進めている PF₆塩を中心としたカチオンラジカル塩の構造と物性についてまとめて報告する。

図1. DMEDO-TSeF、EDO-TSeF および分子ユニット **1** の分子構造

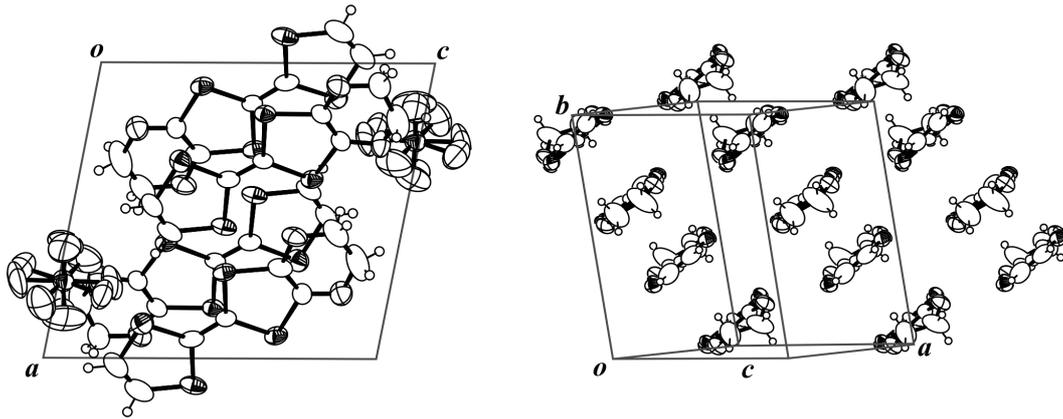
【結果と考察】

BEDO-TSeF および DMEDO-TSeF の合成で得た知見から、EDO-TSeF の合成は、従来型の TTF 誘導体の合成で用いられる P(OEt)₃を用いたカップリング反応ではなく、(R₂N)₃P [HMPT: R = Me, HEPT: R = Et]を用いた穏和な条件でのカップリング反応を採用した(図2)。また、当初カップリング反応に用いていた HMPT に代えて HEPT を採用したことにより更に非対称体の収率が向上した。EDO-TSeF は分子末端にメチル基が存在しないため、DMEDO-TSeF と比べて溶解性がさらに向上しており、様々な有機溶媒を用いてカチオンラジカル塩の作成を行うことが可能となっている。



図2. EDO-TSeF の合成スキームと収率 (HEPT = Hexaethylphosphoroustriamide)

支持電解質として TBA·PF₆を用い、エタノール溶液中での電解酸化によるカチオンラジカル塩の作成を試みたところ、 β 型(多角ブロック状)および κ 型(菱形板状)のよく知られた分子配列を持つ二つの結晶相に加え、石炭様の表面有するブロック状の結晶と、分岐した枝状の針状の結晶の、合わ



Crystal Data: *triclinic*, $P1$, $a = 10.242(3)$, $b = 11.332(3)$, $c = 11.432(3)$ Å, $\alpha = 100.950(5)$, $\beta = 100.573(5)$, $\gamma = 89.932(5)$ °, $V = 1279.8(6)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0537$; $wR = 0.1219$ for $I > 2\sigma(I)$

図3. β -PF₆ 塩の結晶構造と構造パラメータ。単位格子中の分子配列(左)とドナー分子配列(右)。

せて4種類の多形が得られることがわかった。図3に β -PF₆ 塩の結晶構造を示す。この構造は巨大光応答が報告されている β -(EDO-TTF)₂PF₆の低温相(=絶縁相)と同型である。残念ながら β -PF₆ 塩の結晶は数個しか得られておらず、得られた結晶の大きさも非常に小さいことから、電気伝導性については未だ測定出来ていない。現在、再現性良く β 相を得るための電解条件について検討を行っているところである。一方、 κ 塩の結晶は比較的再現性良く得られているが、結晶の厚みと質が十分ではないため、ドナー分子の配列が κ 型であることまでは確認できたものの、結晶溶媒としてエタノールを含んでいると予想される絶縁層の分子配列については未確定であり、良質の単結晶の作成にむけて検討を継続中である。図4に、 κ -PF₆ 塩の伝導層に垂直な面間方向で測定した比抵抗の温度依存性を示す。室温から18 K付近までは緩やかに抵抗が上昇する半導体であり、その後明瞭なM-I転移を起こしていることがわかる。現在、面内での抵抗測定を準備中である。三番目の多形であるブロック状の結晶は、disorderしたドナー分子を含む伝導カラムが対アニオンによって分離された結晶構造をとっており、比抵抗の温度依存性は室温から半導体的である。

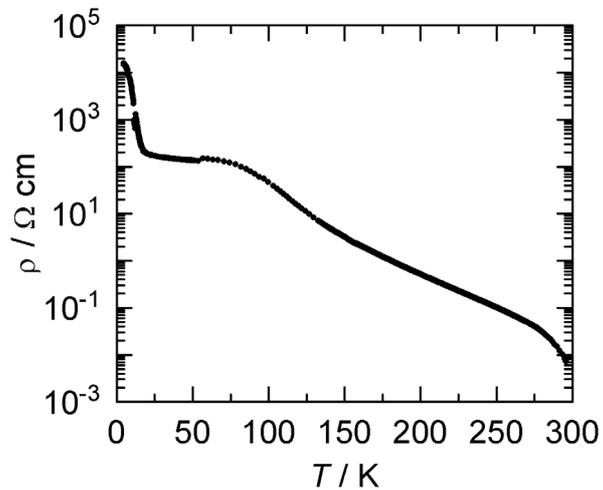


図4. κ -PF₆ 塩の面間方向の比抵抗の温度依存性

References

- [1] T. Shirahata, M. Kibune and T. Imakubo, *Chem. Commun.*, 2006, 1592-1594.
- [2] T. Shirahata, M. Kibune, H. Yoshino and T. Imakubo, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7619-7630.
- [3] T. Imakubo, T. Shirahata and M. Kibune, *Chem. Commun.*, 2004, 1590-1591.
- [4] M. Chollet et al., *Science* 2005, **307**, 86-89.
- [5] T. Imakubo, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010)*, P0925, Kyoto, Japan, July 2010.