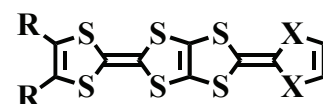


CP-TTP 導体の構造と伝導性

(愛媛大院理工)

○西脇 匡崇, 中村 健一, 白旗 崇, 御崎 洋二

【序】 これまで当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化した BDT-TTP 誘導体を合成し、様々な電子受容体との CT 錯体、ラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行い、多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示す事を明らかにしてきた^[1]。その中で、BDT-TTPのドナー分子配列は置換基の影響を大きく受けることが示唆されてきた。例えば、ジメチル体である DM-TS-TTP は TTP 分子平面に対しジメチルが分子平面上に位置しているため β 型分子配列を与えるのに対し、シクロヘキセン環を縮環した CH-TTP は、シクロヘキセン環が椅子型構造をとるため、TTP 分子平面に対し上下に位置している事が影響し κ 型分子配列を与えることが知られている^{[2], [3]}。さらなる置換基の分子配列に与える影響に関する知見を得るために、置換基の立体障害がジメチルより大きく、シクロヘキセン環より小さなシクロペンテン環が縮環した CP-TTP^[4]に着目し、合成した後様々なアニオン分子とのラジカルカチオン塩を電解酸化法により作製した。それらの構造を X 線結晶構造解析によって明らかにし、伝導度測定とバンド計算を用い物性について検討したので報告する。



R = H, X = S: BDT-TTP
 R = CH₃, X = Se: DM-TS-TTP
 R = -(CH₂)₃-, X = S: CP-TTP
 R = -(CH₂)₄-, X = S: CH-TTP

【結果と考察】 CP-TTP におけるラジカルカチオン塩の組成比とそれぞれの結晶パラメータを Table 1 に示す。電解酸化は H 型セルの片側にドナー分子を 3mg、両側にアニオン分子(0.072mmol)を半分ずつ加え、溶媒に対し 10% (v/v)のエタノールを入れた後、0.2 μ A \cdot 50 $^{\circ}$ C 条件下で約 7 日間行った。それにより得られた結晶で X 線結晶構造解析を行った。本発表では、Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩について詳しく報告する。

Table 1 CP-TTP 導体の組成比と結晶パラメータ (D = CP-TTP, A = anion, Solv. = Solvent)

Anion	Au(CN) ₂	ReO ₄	PF ₆
Solv.	THF	PhCl	DCE
Compositional ratio	(D) ₄ (A)(Solv.)	(D) ₃ (A)(Solv.) _{0.5}	(D) ₄ (A)(Solv.) ₂
Form	Black plate	Black plate	Black plate
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	C2/c (#15)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
a / Å	37.606(8)	17.0970(9)	10.4020(16)
b / Å	12.129(3)	19.485(1)	20.991(3)
c / Å	15.507(4)	8.5565(5)	8.6192(15)
α / °	90.000	92.701(8)	91.407(5)
β / °	94.447(5)	108.922(7)	99.829(6)
γ / °	90.000	75.659(7)	91.786(5)
V / Å ³	7052(3)	2610.7(3)	1852.6(5)
R _i ; R _w	0.0876; 0.2428	0.059; 0.165	0.0754; 0.2875
GOF	1.030	1.099	1.001

Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩のドナーアニオン比はそれぞれ 4:1, 3:1, 4:1 でいずれも溶媒分子を含んでおり、ReO₄ 塩の溶媒分子は disorder している。また、いずれの塩でもドナーとアニオンは分離積層しており、絶縁層に溶媒分子が配列した構造をしている。ドナー分子のみに着目すると、結晶学的にそれぞれ Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩の順に 2 分子、3 分子、2 分子独立で、いずれの塩においても少なくとも 1 分子は片側の TTF が若干曲がった構造をしている。さらに、いずれの塩もドナー分子配列は β 型の分子配列を与えている。それぞれのドナー分子の積層様式は ABAB, ABCCBA, ABBA 型で、アニオン分子のわずかな違いで積層に大きな変化が見られる(Figure 1(a)-(c))。次に、ReO₄ 塩において拡張ヒュッケル法による重なり積分値の計算を行ったところ、積層方向の重なり積分値は $p1 = -25.4 \times 10^{-3}$, $p2 = -24.0 \times 10^{-3}$, $p3 = 23.7 \times 10^{-3}$, $p4 = 24.1 \times 10^{-3}$ であり、ほぼユニフォームにスタックしていることが分かる(Figure 2)。一方、分子短軸方向はいずれかの方向に積層方向の 1/2-1/3 程度の重なり積分値をもつため、分子短軸方向にも相互作用が存在していることを示唆している。それは、Figure 3 に示したバンド構造からも示唆され、二次元的な相互作用が存在していることが分かる。Au(CN)₂, PF₆ 塩の拡張ヒュッケル法による重なり積分値やバンド構造などの詳細は当日報告する。

三つの塩の単結晶を用い四端子法で伝導度測定を行った(Figure 4)。Au(CN)₂, ReO₄ 塩はそれぞれ室温伝導度が 2.9×10^2 , 3.1×10^2 S cm⁻¹ と比較的高い伝導度を示し、約 10K まで金属的挙動であった。一方、PF₆ 塩は半導体的挙動を示し、活性化エネルギーは 0.041, 0.057 eV であった。

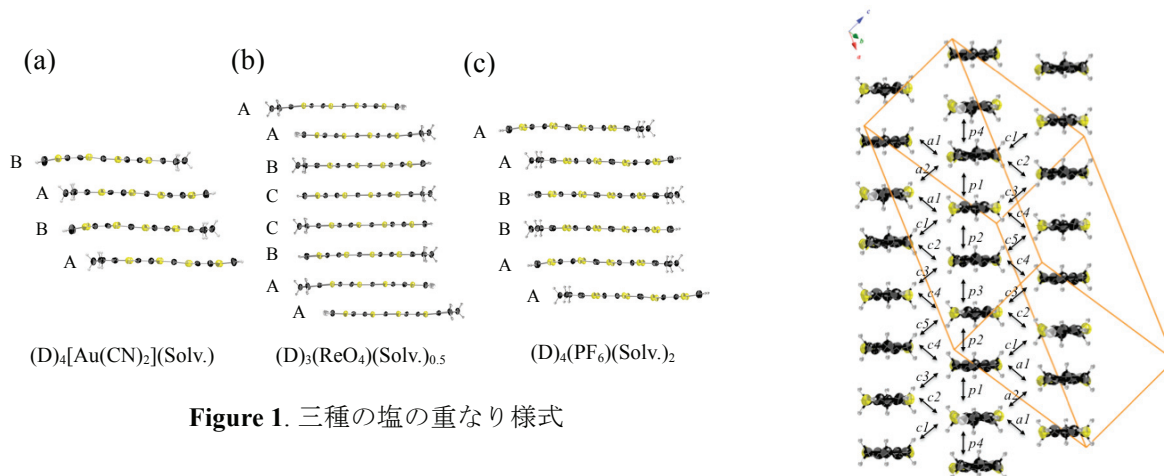


Figure 1. 三種の塩の重なり様式

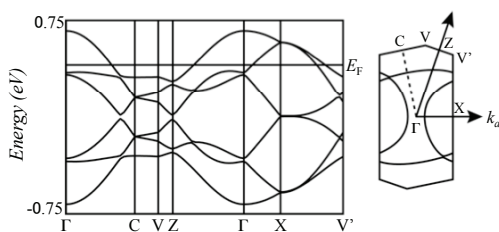


Figure 3. (CP-TTP)₃(ReO₄)(PhCl)_{0.5} のバンド構造

Figure 2. (CP-TTP)₃(ReO₄)(PhCl)_{0.5} のドナー分子構造

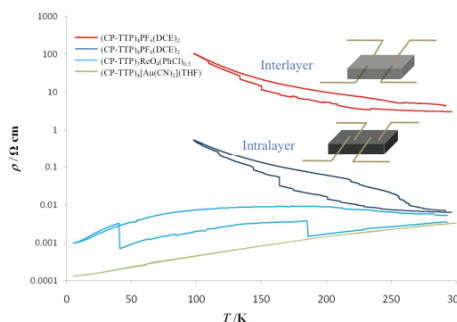


Figure 4. 三種の塩の電気伝導度

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*.
- [2] M. Taniguchi *et al.*, *Syn. Met.* **1999**, *110* 1721.
- [3] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714.
- [4] Y. Misaki *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *296*, 77