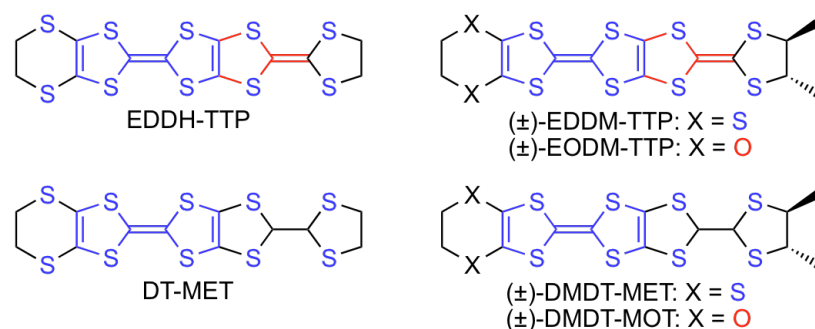


### 3P040

## ジメチル基を有する TTF-DT 縮環系ドナーと TTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院物質理) ○山田 順一, 和田 淳志, 坪 広樹, 中辻 慎一

【序】我々は、安定な金属状態を発現するドナー分子に二つのメチル基を導入することにより、電子相関が強まった分子性導体の構築を目指している。すでに、TTF-DT (1,3-dithiol-2-ylidene)縮環系ドナーである EDDH-TTP が直線状アニオン ( $I_3^-$ ,  $Au(CN)_2^-$ ,  $AuI_2^-$ ) および八面体アニオン ( $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ) と低温 (4.2~2 K) まで金属的な電荷移動塩を形成し[1], ジチオラン環が単結合で連結した DT-MET (TTF ドナー) がアニオン  $AuI_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$  アニオンと金属的電荷移動塩を形成することを見出している[2]。今回、これらのドナーに二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体の (±)-EDDM-TTP と (±)-DMDT-MET, およびこれらのエチレンジオキシ類縁体 (±)-EODM-TTP と (±)-DMDT-MOT を合成し、電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(±)-EDDM-TTP, (±)-DMDT-MET, (±)-EODM-TTP, (±)-DMDT-MOT の合成は当日報告する。これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製は、制御電流電解法により行った。(±)-EDDM-TTP は、ジメチル基が導入されているにもかかわらず、表 1 に示した直線状アニオン、四面体アニオン、八面体アニオンとペレット状態で金属的挙動を示す電荷移動塩を形成した。

一方、(±)-EODM-TTP の相当する電荷移動塩は、ペレット状態で比較的活性化エネルギー ( $E_a$ ) の小さい半導体的挙動を示した (表 2)。BEDT-TTF から BEDO-TTF への変換に見られるように、エチレンジチオ基をエチレンジオキシ基で置換すると金属的電荷移動塩を与えやすくなる傾向があるが、この研究で得られた結果はこの傾向とは異なっていた。

表 1. (±)-EDDM-TTP 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{rt}/S\ cm^{-1}$
$I_3^-$	24 ( $R_{min} = ca. 70\ K$ ) <sup>a</sup>
$AuI_2^-$	275 ( $R_{min} = ca. 25\ K$ ) <sup>a</sup>
$BF_4^-$	7.7 ( $R_{min} = ca. 30\ K$ ) <sup>a</sup>
$ClO_4^-$	140 ( $T_{MI} = ca. 150\ K$ ) <sup>a</sup>
$PF_6^-$	114 ( $R_{min} = ca. 40\ K$ ) <sup>a</sup>
$AsF_6^-$	17 ( $T_{MI} = ca. 200\ K$ ) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet.

表 2. (±)-EODM-TTP 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{rt}/S\ cm^{-1}$
$I_3^-$	4.3 ( $E_a = 47\ meV$ ) <sup>a</sup>
$AuI_2^-$	6.8 ( $E_a = 36\ meV$ ) <sup>a</sup>
$BF_4^-$	2.0 ( $E_a = 53\ meV$ ) <sup>a</sup>
$ClO_4^-$	$6.2 \times 10^{-1}$ ( $E_a = 46\ meV$ ) <sup>a</sup>
$PF_6^-$	6.8 ( $E_a = 23\ meV$ ) <sup>a</sup>
$AsF_6^-$	11 ( $E_a = 36\ meV$ ) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet.

かさ高いジメチルジチオラン環を有する (±)-DMDT-MET は、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$  アニオンと金属的な電荷移動塩を形成した (表 3)。 $\text{PF}_6^-$  塩の電気抵抗の温度依存性を図 1 (a) に示す。この塩の電気抵抗は、室温から 15 K 付近まで減少した後、4.2 K までわずかな上昇を示した。この塩の X 線構造解析では [triclinic,  $P1$ ,  $a = 4.924(5)$  Å,  $b = 5.773(6)$  Å,  $c = 21.27(3)$  Å,  $\alpha = 90.71(4)^\circ$ ,  $\beta = 90.188(14)^\circ$ ,  $\gamma = 75.607(9)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 585.5(13)$  Å<sup>3</sup>,  $R = 0.1390$ ,  $R_w = 0.1639$ ], アニオンの位置は定まらなかったが、ドナー分子はかさ高いジメチルジチオラン環の立体障害を避けるようにずれながら head-to-head で均一にスタックしており [図 1 (b)], その配列は  $\beta''$  タイプと類似していた。また、ドナースタック間には、ファン・デル・ワールス半径の和 (3.70 Å) より短い S...S 接触が観測された。

表 3. (±)-DMDT-MET 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
$\text{I}_3^-$	$3.4 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 46$ meV) <sup>a</sup>
$\text{AuI}_2^-$	$8.0 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 36$ meV) <sup>b</sup>
$\text{BF}_4^-$	$6.7 \times 10^{-1}$ ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 25$ K) <sup>b</sup>
$\text{ClO}_4^-$	17 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 90$ K) <sup>a</sup>
$\text{PF}_6^-$	118 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 15$ K) <sup>b</sup>
$\text{AsF}_6^-$	161 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 25$ K) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>b</sup>Measured on a single crystal.

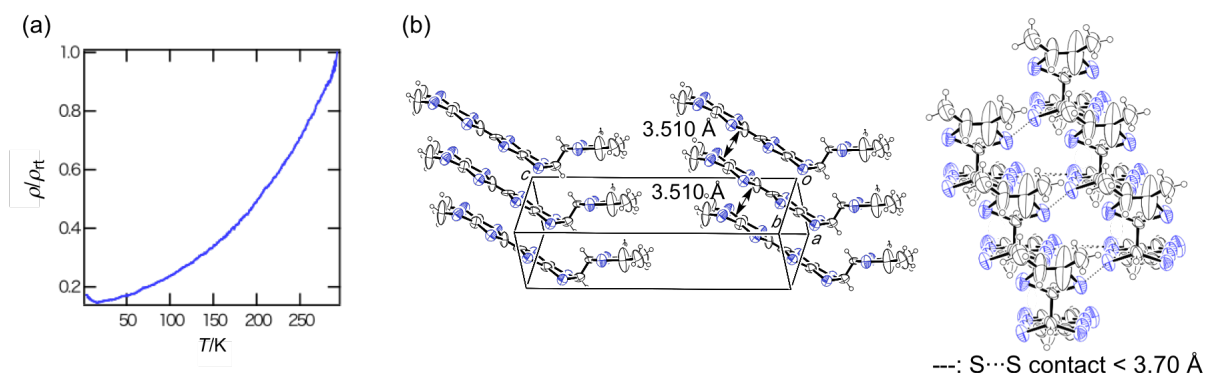


図 1. (±)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩の (a) 伝導挙動と (b) ドナー配列

(±)-DMDT-MET のエチレンジオキシ類縁体である (±)-DMDT-MOT からは、現在のところ、 $\text{BF}_4^-$  塩、 $\text{ClO}_4^-$  塩、 $\text{PF}_6^-$  塩、 $\text{AsF}_6^-$  塩は得られていない (表 4)。X 線構造解析により、 $\text{I}_3^-$  塩のドナーとアニオンの組成比は 1:1 であることがわかった。また、 $\text{I}_3^-$  塩の磁気挙動は二次元ハイゼンベルグモデルに従った (図 2)。

表 4. (±)-DMDT-MOT 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
$\text{I}_3^-$	$< 10^{-6}$ <sup>a</sup>
$\text{AuI}_2^-$	$3.5 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 74$ meV) <sup>b</sup>
$\text{BF}_4^-$	— <sup>c</sup>
$\text{ClO}_4^-$	— <sup>c</sup>
$\text{PF}_6^-$	— <sup>c</sup>
$\text{AsF}_6^-$	— <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Measured on a single crystal.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>c</sup>Not obtained in PhCl.

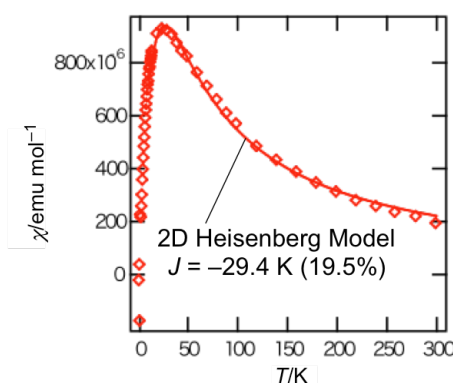


図 2. [(±)-DMDT-MOT] $\text{I}_3$  の磁気挙動

## 【参考文献】

[1] J. Yanada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004). [2] J. Yanada *et al.*, *Chem. Mater.*, **13**, 1770 (2001).