

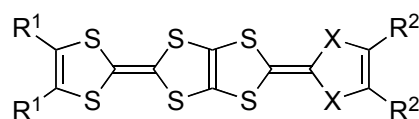
テトラメチル-TTP 塩の構造と物性

(愛媛大院理工¹, 東工大大院理工²) 河野 秀平¹, 原田 優作¹, 白旗 崇¹,
川本 正², 森 健彦², 御崎 洋二¹

Structures and properties of tetramethyl-TTP (TMTTP) salts

(Ehime Univ.¹, Tokyo Institute of Tech.²) Shuhei Kohno¹, Yusaku Harada¹,
Takashi Shirahata¹, Tadashi Kawamoto², Takehiko Mori², Yohji Misaki¹

【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ことを明らかにしてきた^[1]。その中で、BDT-TTP系導体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やシクロペンテン環が縮環したCP-TTPはβ型分子配列を与えるのに対し、シクロヘキセン環が縮環したCH-TTPではκ型分子配列を与えることが知られている^[2-4]。置換基の分子配列および物性に与える影響に関するさらなる知見を得るために、BDT-TTPに置換基として4つのメチル基を導入したTMTTPに着目した。TMTTPはこれまでのTTPの合成法が適用できなかったため合成が困難とされてきたが、今回合成に成功し八面体アニオンを対イオンとするラジカルカチオン塩の単結晶育成に成功した。新規TMTTP塩の電気伝導度測定、X線結晶構造解析、バンド計算を行い検討したので報告する。



$R^1 = H, R^2 = H, X = S$: BDT-TTP

$R^1 = Me, R^2 = H, X = Se$: DM-TS-TTP

$R^1-R^1 = (CH_2)_3, R^2 = H, X = S$: CP-TTP

$R^1-R^1 = (CH_2)_4, R^2 = H, X = S$: CH-TTP

$R^1 = Me, R^2 = Me, X = S$: TMTTP

【結果と考察】TMTTPの合成はScheme 1に従って行い、チオン1と大過剰のケトン2 (30モル当量)を亜リン酸トリメチルによりクロスカップリングさせることにより、5.9%の収率で得られた。電解結晶法によりラジカルカチオン塩の作製を検討し

Scheme 1
たところ、八面体アニオンのPF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆を対イオンとする塩を茶色板状晶として得ることに成功した。電気伝導度測定はこれらの4つの塩の単結晶で行い、それぞれ四端子法で測定した(Figure 1)。PF₆, AsF₆塩はそれぞれ390, 370 S cm⁻¹と高い伝導性を示した。それらの塩の抵抗の温度依存性は共に金属的であり、マイクロクラックによる抵抗の飛びがあるが約10 Kまで金属状態を保持することが分かった。SbF₆, TaF₆塩についても、それぞれ室温で790, 990 S cm⁻¹と高い伝導性を示した。これらの塩も抵抗の温度依存性は共に金属的であるが、それぞれ135, 57 Kまでの測定と

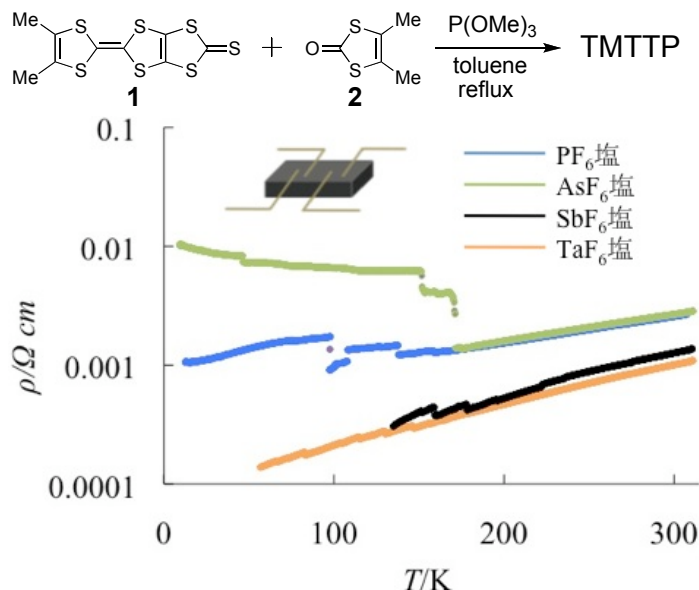


Figure 1. TMTTP 塩の電気伝導度

なっており、低温では結晶の質が悪いために測定できていない。

PF₆, AsF₆ 塩の X 線結晶構造解析を行い、Table 1 にその結晶パラメータを示す。PF₆, AsF₆ 塩は互いに同型で、ドナーアニオン比はいずれも 2:1 である。ドナー分子は結晶学的に一分子独立である。a 軸方向にカラムを形成しており、ドナー分子配列は β 型の分子配列を与えている(Figure 2)。

PF₆, AsF₆ 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、両者の重なり積分値に大きな違いはみられなかった。PF₆ 塩において積層方向の重なり積分値は $a1 = 24.4$, $a2 = 24.6 \times 10^{-3}$ であり、ユニフォームにスタックしている事が分かった。このことは $a1$, $a2$ 共に分子長軸方向のずれが、それぞれ 1.59, 1.51 Å、面間距離が 3.53, 3.52 Å と同程度であることと一致する。一方、分子短軸方向では $b = -5.95$, $p = -0.63$, $q = -0.27 \times 10^{-3}$ と重なり積分値は積層方向の約 1/4 となっており、弱い相互作用しか存在しないことが示唆される。このことから、擬一次元的な相互作用が存在している事が分かった。これらの塩のバンド構造などの詳細は当日報告する。

Table 1. TMTTP 塩の結晶パラメータ

Compound	(TMTTP) ₂ PF ₆	(TMTTP) ₂ AsF ₆
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> / Å	7.046(3)	7.040(2)
<i>b</i> / Å	7.412(3)	7.426(2)
<i>c</i> / Å	19.270(8)	19.425(7)
α / °	77.46(2)	77.086(12)
β / °	87.00(3)	86.70(2)
γ / °	71.66(3)	71.90(2)
<i>V</i> / Å ³	932.4(6)	940.7(5)
<i>Z</i>	1	1
<i>R</i>	0.0673	0.0787
<i>wR</i>	0.1493	0.1464
<i>GOF</i>	1.047	1.023

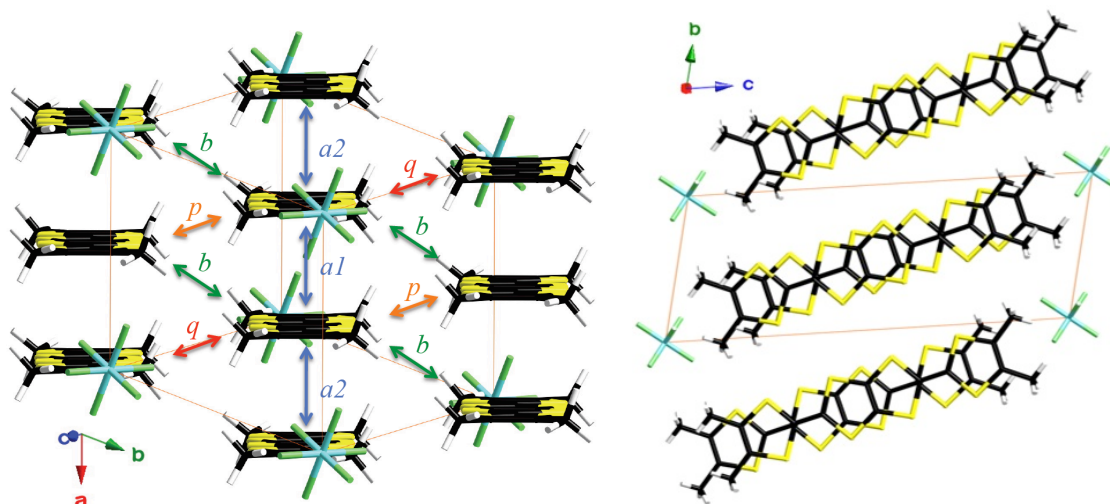


Figure 2. (TMTTP)₂PF₆ 塩の結晶構造

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301.
- [2] M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, T. Yamabe, T. Mori, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1721.
- [3] M. Nishiwaki, K. Nakamura, T. Shirahata, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 452.
- [4] Y. Misaki, T. Miura, M. Taniguchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714.