

3P045

エチレンジオキシ基を有する新しいドナーを用いた 分子性導体の構造と物性

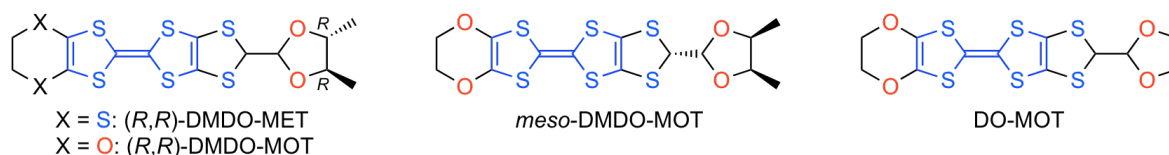
(兵庫県大院物質理) 光永 淳哉, 小松 寛幸, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from New Ethylenedioxy-Substituted Donor Molecules

(Univ. of Hyogo) Junya Mitsunaga, Hiroyuki Komatsu, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji

Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態(遍歴電子状態)を発現するドナー分子の化学修飾により分子性導体のバンド幅を減少させて、電子相関(U/W , U : オンサイトクーロン反発, W : バンド幅)が強まった有機強相関電子系の構築を目指している[1]。一方、もう一つのアプローチとして、絶縁相からの電子相関制御、すなわち、半導体的電荷移動塩を形成するドナー分子に電子相関を弱めるような化学修飾を施して金属相に近づけることにより有機強相関電子系を構築する方法が考えられる。今回、半導体的電荷移動塩を与える(R,R)-DMDO-METのエチレンジオキシ類縁体である(R,R)-DMDO-MOTとその立体異性体である *meso*-DMDO-MOT, およびジメチル基のない DO-MOT の合成に成功し、これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(R,R)-DMDO-MOT, *meso*-DMDO-MOT, DO-MOT の合成は当日報告する。これらのドナーの電荷移動塩の作製は、溶媒として PhCl あるいは 1,1,2-TCE を用いて制御電流電解法により行った。結果を伝導挙動と共に表 1-3 にまとめる。

表 1. (R,R)-DMDO-MOT塩の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/S \text{ cm}^{-1}$
I_3^-	5.2×10^{-3} ($E_a = 45 \text{ meV}$) ^{a,b}
AuI_2^-	— ^c
BF_4^-	— ^d
ClO_4^-	— ^d
PF_6^-	1.6 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 120 \text{ K}$) ^{a,b}
AsF_6^-	1.2 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 230 \text{ K}$) ^{a,b}

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a single crystal.

^cNot obtained in TCE.

^dNot obtained in PhCl or TCE.

表 2. *meso*-DMDO-MOT塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/S \text{ cm}^{-1}$
I_3^-	12 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 95 \text{ K}$) ^b
AuI_2^-	25 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 100 \text{ K}$) ^b
BF_4^-	17 ($E_a = 22 \text{ meV}$) ^b
ClO_4^-	12 ($E_a = 17 \text{ meV}$) ^b
PF_6^-	8.9 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 210 \text{ K}$) ^b
AsF_6^-	2.7 ($E_a = 33 \text{ meV}$) ^b

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

表 3. DO-MOT塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/S \text{ cm}^{-1}$
I_3^-	81 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 70 \text{ K}$) ^b
AuI_2^-	90 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 69 \text{ K}$) ^b
BF_4^-	13 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 252 \text{ K}$) ^c
ClO_4^-	11 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 215 \text{ K}$) ^b
PF_6^-	26 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 90 \text{ K}$) ^b
AsF_6^-	14 ($E_a = 24 \text{ meV}$) ^c

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a single crystal.

^cMeasured on a compressed pellet.

(R,R)-DMDO-MOT の I_3 塩は半導体的挙動を示したが、 PF_6 塩と AsF_6 塩は MI 転移を伴う金

属的挙動を示した。meso-DMDO-MOT の I₃ 塩, AuI₂ 塩, PF₆ 塩はペレット状態で金属的挙動を示した。また, DO-MOT から得られた I₃ 塩, AuI₂ 塩, ClO₄ 塩, BF₄ 塩, PF₆ 塩の伝導挙動では, いずれも MI 転移が観測されたが, AsF₆ 塩はペレット状態で半導体的挙動を示した。

(R,R)-DMDO-MOT の PF₆ 塩と AsF₆ 塩の X 線構造解析により, これらの塩は 3:1 (ドナー : アニオン) の組成比で同型構造を有することを明らかにした。図 1 (a) に PF₆ 塩の結晶構造を示す [orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.716(3) \text{ \AA}$, $b = 13.728(4) \text{ \AA}$, $c = 42.586(12) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 5680(3) \text{ \AA}^3$, $R = 0.0609$, $R_w = 0.1717$, Flack Parameter = 0.00(4)]。ドナー層には三つの独立した (R,R)-DMDO-MOT が存在し [図 1 (b)], 二つの独立した分子 (molecule A と molecule B) にはメチンジチオ部とメチンジオキシ部にディスオーダーが観測された。

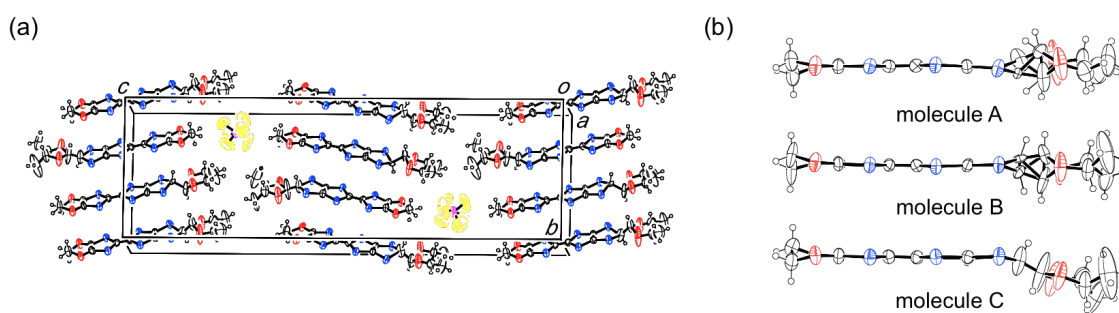


図 1. (a) α -[(R,R)-DMDO-MOT]₃PF₆ の結晶構造. (b) 独立した三つの (R,R)-DMDO-MOT 分子の構造.

この PF₆ 塩におけるドナー配列は α -タイプであり [図 2 (a)], ドナースタック内の重なり積分値 ($p_1 = -2.26$, $p_2 = 6.96$, $p_3 = -4.00 \times 10^{-3}$) に比べてドナースタック間に大きな重なり積分値 ($a_1 = -12.5$, $a_2 = -13.2$, $b_1 = 12.1$, $b_2 = -12.7$, $c_1 = -11.1$, $c_2 = 7.54 \times 10^{-3}$) が計算された。これらの重なり積分値から閉じたフェルミ面と開いたフェルミ面が導かれ [図 2 (b)], 閉じたフェルミ面の存在により金属的挙動が発現されたと考えられる。

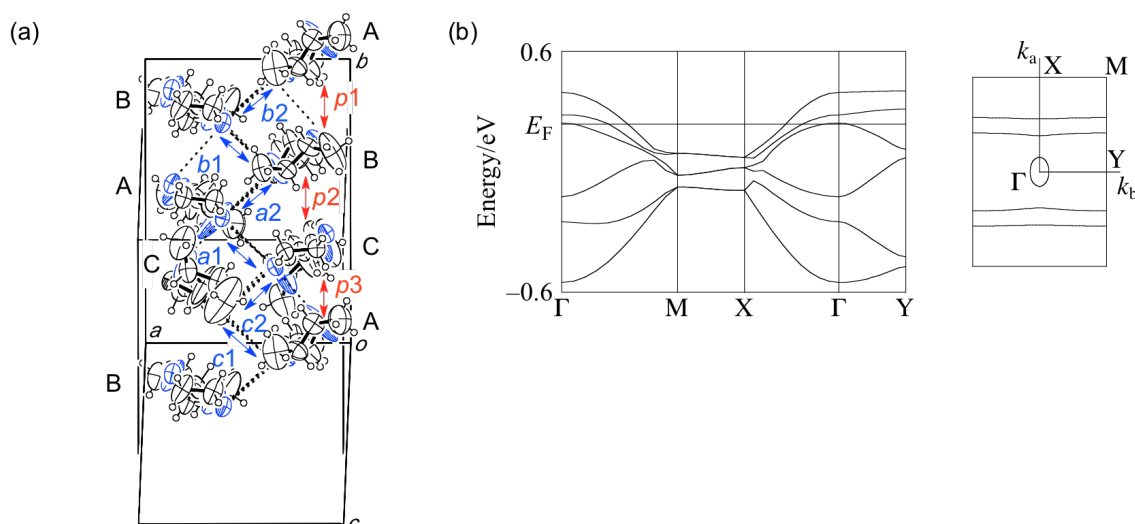


図 2. α -[(R,R)-DMDO-MOT]₃PF₆ の (a) ドナー配列および (b) バンド構造とフェルミ面.

【参考文献】

[1] J. Yanada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812–844 (2012).