

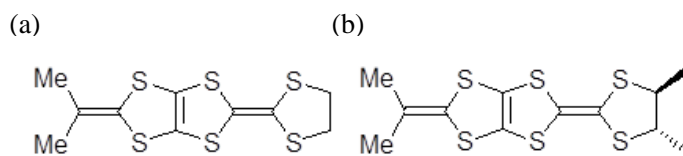
新規(*S,S*)-DM-MeDH-TTP のラジカル塩の合成と物性

(茨城大・理) ○渡邊 健、西川 浩之

Synthesis and properties of new radical salts of (*S,S*)-DM-MeDH-TTP

(Ibaraki Univ.) ○Takeshi Watanabe, Hiroyuki Nishikawa

【序】我々は分子性導体において、超伝導を発現させるための分子設計として、 $\pi$ 電子系を縮小し、系の電子相関を強めたドナー分子の開発とそのラジカル塩の作製を行っている。これまでに TTF (tetrathiafulvalene) 系の縮小  $\pi$  電子系ドナーである DODHT [(1,4-dioxane-2,3-diylidithio) dihydrotetrathiafulvalene] において、圧力下で超伝導を示すラジカル塩の開発に成功している。一方、TTP (tetrathiapentalene) 系の縮小  $\pi$  電子系ドナーである MeDH-TTP [2-isopropylidene-5-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene, 図 1.(a)] のラジカル塩,  $(\text{MeDH-TTP})_2\text{AsF}_6$  は、約 40 K 以下で反強磁性絶縁体へと転移する[1]。その結晶構造は  $\kappa$ -タイプのドナー配列であり、head-to-head 型に重なったダイマー構造を有しているため、反転対称中心を持たない空間群を与える。したがって、この系では強相関電子系と対称性の破れによる内部電場に起因する新しい物性の発現が期待される。しかし、 $\kappa$ - $(\text{MeDH-TTP})_2\text{AsF}_6$  は双晶を与えやすく、反転中心がない結晶系に基づく物性の詳細な研究に適していない。そこで、反転中心をもたない良質な結晶を得るため、MeDH-TTP の 1,3-dithilane 環に不斉中心を導入した(*S,S*)-DM-MeDH-TTP [(*S,S*)-2-isopropylidene-5-(4,5-dimethyl-1,3-dithiolane-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene, 図 1.(b)] を新たに合成し、電気化学的性質、ならびに  $\text{AsF}_6$  塩の電気抵抗の温度依存性については既に報告した[2]。今回、 $\text{AsF}_6$  塩の結晶構造を明らかにするとともに、新規ラジカル塩として  $\text{PF}_6$  塩ならびに  $\text{I}_3$  塩の作製を行ったので報告する。

図 1. (a) MeDH-TTP, (b) (*S,S*)-DM-MeDH-TTP

【実験】ドナーである(*S,S*)-DM-MeDH-TTP の合成は、以前報告した方法により行った。X 線構造解析は、リガク単結晶 X 線構造解析装置(RASA-7R)により、定電流電解酸化法により得た  $\text{AsF}_6$  塩を用い、室温で行った。 $\text{PF}_6$  塩及び  $\text{I}_3$  塩は、それぞれ  $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{I}_3$  を支持電解質として用い、0.5  $\mu\text{A}$  の定電流を印加し電解酸化することにより黒色板状結晶として得た。常圧における電気抵抗の温度依存性は、カーボンペーストと金線を用いて直流四端子法により測定した。

## 【結果と考察】

(1) (*S,S*)-DM-MeDH-TTP) $_2\text{AsF}_6$  の構造

$(\text{MeDH-TTP})_2\text{AsF}_6$  の構造を図 2 に示す。ドナー分子のトランス位にキラルなメチル

基を2つ導入したことによる影響は小さく、ほぼ平面性を保っていた。晶系及び空間群は、Triclinic  $P1$  であった。格子定数は、 $a = 7.9321(15)$   $b = 15.034(2)$   $c = 7.7905(11)$  Å,  $\alpha = 97.160(11)$   $\beta = 111.720(12)$   $\gamma = 98.627(13)^\circ$ ,  $V = 836.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0350$ ,  $R_w = 0.0349$  であり、Flack Parameter は  $0.08(3)$  であった。単位格子当たり、結晶学的に独立なドナー2分子とアニオン1分子が含まれており、組成比は2:1であった。ドナー分子は head-to-tail タイプに積層した $\beta$ -型のカラム構造をとっていた。積層カラム内に S $\cdots$ S 相互作用は見られなかった。TTP 部位の面間距離は  $d_1 = 3.506$ ,  $d_2 = 3.670$  Å であり、積層カラム内に二量化が見られた(図 2.a)。カラム間での最近接硫黄原子間距離は  $3.706$  Å であり、硫黄原子間の Van der Waals 半径の和( $3.70$  Å)を考慮すると、カラム間では非常に小さい(図 2.b)。((S,S)-DM-MeDH-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の伝導挙動は半導体的であるが、これはドナーの分子間相互作用が非常に弱いためであると考えられる。

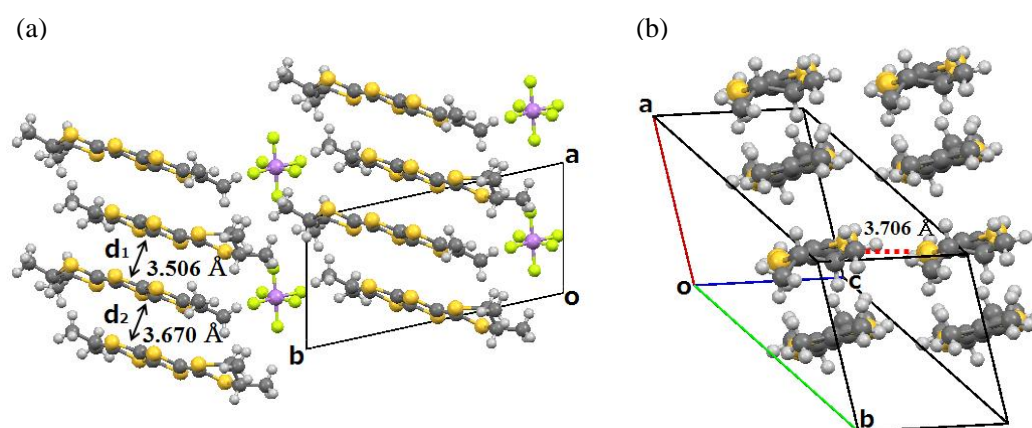


図 2. ((S,S)-DM-MeDH-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の結晶構造 (a) c 軸方向, (b) S $\cdots$ S 間距離

## (2) PF<sub>6</sub> 塩の伝導挙動

PF<sub>6</sub> 塩の電気抵抗の温度依存性を図 3 に示す。室温での伝導度は  $\sigma_{RT} = 1.0$  Scm<sup>-1</sup> であり、活性化エネルギーが  $E_a = 64$  meV (30 ~ 300 K) の半導体であった。((S,S)-DM-MeDH-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> と比較すると、AsF<sub>6</sub> 塩では  $\sigma_{RT} = 1.7$  Scm<sup>-1</sup>,  $E_a = 50$  meV (40 ~ 300 K) であり、同程度の値であった。これらの伝導挙動の結果から、PF<sub>6</sub> 塩でも AsF<sub>6</sub> 塩と同様のドナー配列をしているものと考えられる。PF<sub>6</sub> 塩の結晶構造解析、ならびに I<sub>3</sub> 塩の物性については、当日報告する予定である。

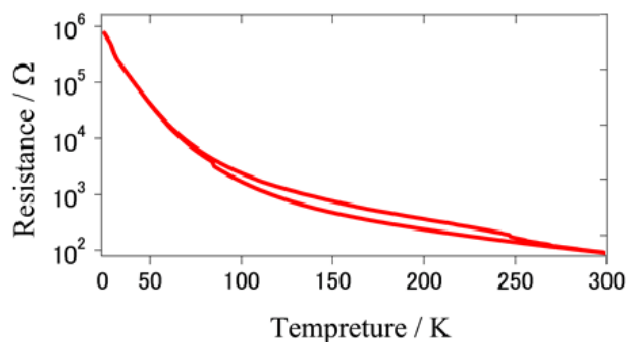


図 3. PF<sub>6</sub> 塩の電気抵抗の温度依存性

## References

- [1] H.Nishikawa et al., *Chem Lett.*, **35**, 912, (2006)
- [2] T.Watanabe et al., 日本化学会 第 93 春季年会 2PC-045