

2P067

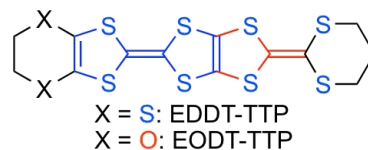
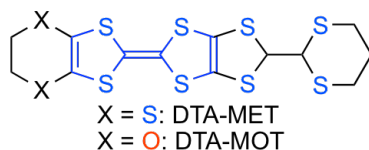
ジチアン環を有する TTF-DT 縮環型および TTF ドナー を用いた分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理¹, 大阪大院・理²) ○八軒 佑斗¹, 坪 広樹², 中辻 慎一¹
山田 順一¹

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Based on Fused TTF-DT and TTF Donors with a Dithiane Ring

(Univ. of Hyogo¹, Osaka Univ.²) ○Yuto Hachiken¹, Hiroki Akutsu², Shin'ichi Nakatsuji¹
Jun-ichi Yamada¹

【序】我々は、いす形配座をとるジチアン環を有するドナー分子を用いた分子性導体の研究を行っており、これまでにジチアン環が環外二重結合で結合した BDA-TTP からは超伝導体が得られ[1], ジチアン環が単結合で結合した DTA-MET からは半導体的電荷移動(CT)塩が得られる[2]ことを見出している。本研究では、ドナー分子におけるジチアン環のいす形配座の構造的多様性がどのように分子性導体の電子相関制御に影響するかを明らかにするために、TTF-DT 縮環型ドナーである EDDT-TTP とそのエチレンジオキソ類縁体 EODT-TTP, および DTA-MET のエチレンジオキソ類縁体 DTA-MOT の合成を成し遂げ、これらのドナーを用いた CT 塩の作製を行ったので報告する。



【実験と結果】表 1 と表 2 に、それぞれ EDDT-TTP 塩の伝導度挙動と相当するアニオンを用いた BDA-TTP 塩の伝導度挙動をまとめる。 β -(BDA-TTP)₂XF₆ (X = P, As)が超伝導を示すのに

表 1. EDDT-TTP 塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/S \text{ cm}^{-1b}$
AuI ₂ ⁻	1.3 (metallic > 4.2 K)
BF ₄ ⁻	13 ($T_{\text{MI}} \approx 150 \text{ K}$)
ClO ₄ ⁻	— ^c
PF ₆ ⁻	54 ($T_{\text{MI}} \approx 45 \text{ K}$)
AsF ₆ ⁻	57 ($T_{\text{MI}} \approx 70 \text{ K}$)

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a single crystal.

^cNot determined.

表 2. BDA-TTP 塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/S \text{ cm}^{-1b}$
AuI ₂ ⁻	— ^c
BF ₄ ⁻	19 ($E_{\text{a}} = 25 \text{ meV}$)
ClO ₄ ⁻	7.2×10^{-1} ($E_{\text{a}} = 45 \text{ meV}$)
PF ₆ ⁻	3.8 ($T_{\text{c}} = 5.9 \text{ K}$)
AsF ₆ ⁻	2.9 ($T_{\text{c}} = 5.8 \text{ K}$)

^aPrepared in TCE.

^bMeasured on a single crystal.

^cNot obtained.

対し、 β -(EDDT-TTP)₂XF₆ (X = P, As)は金属-絶縁体(MI)転移を示した[3]。また、これまで κ タイプのドナー配列をもつ BDA-TTP 塩は得られていないのとは対照的に、EDDT-TTP からは 4.2 K まで金属的伝導性を示す κ -(EDDT-TTP)₂(AuI₂)_{0.87} が得られた[4]。 β -(BDA-TTP)₂X (X = BF₄, ClO₄) は活性化エネルギー (E_{a}) の比較的小さな半導体的挙動を示すが[5], EDDT-TTP の BF₄ 塩は MI 転移を伴う金属的挙動を示した。EDDT-TTP の ClO₄ 塩については、制御電流電解法により少量の小さな単結晶が得られ、単結晶を用いた伝導度測定は行えなかったが X 線構造解析には成功した [triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.569(2) \text{ \AA}$, $b = 9.004(3) \text{ \AA}$, $c = 17.451(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.77(2)^\circ$, $\beta = 82.81(3)^\circ$, $\gamma = 75.91(2)^\circ$, $V = 981.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R = 0.0879$, $R_{\text{w}} = 0.2713$]。この塩の結晶構造

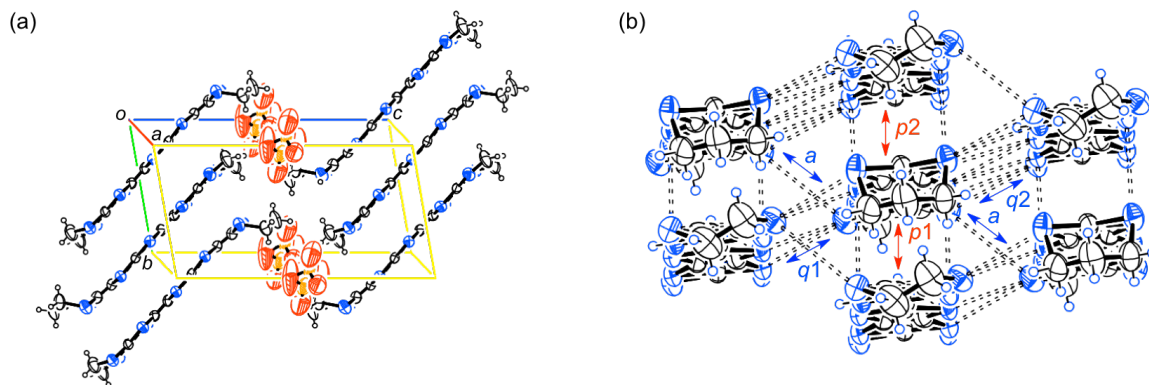


図 1. β -(EDDT-TTP) $_2$ ClO $_4$ の(a)結晶構造と(b)ドナー配列.

を図 1 (a)に示す。ドナー分子は head-to-tail でスタックして β タイプで配列しており、ドナースタック内およびスタック間には短い S...S 接触 (< 3.70 Å) が観測された (図 1 (b))。重なり積分値 [$p1 = 24.6, p2 = 14.4, q1 = -4.23, q2 = -0.94, a = -8.58 (\times 10^{-3})$] に基づいて計算したバンド構造では、上のバンドと下のバンドが重なっており (図 2 (a))、上下のバンド間にギャップのある β -(BDA-TTP) $_2$ ClO $_4$ のバンド構造 (図 2 (b)) とは異なっていた。また、閉じたフェルミ面が導かれたことから、 β -(EDDT-TTP) $_2$ ClO $_4$ は金属的伝導性を示すと思われる。

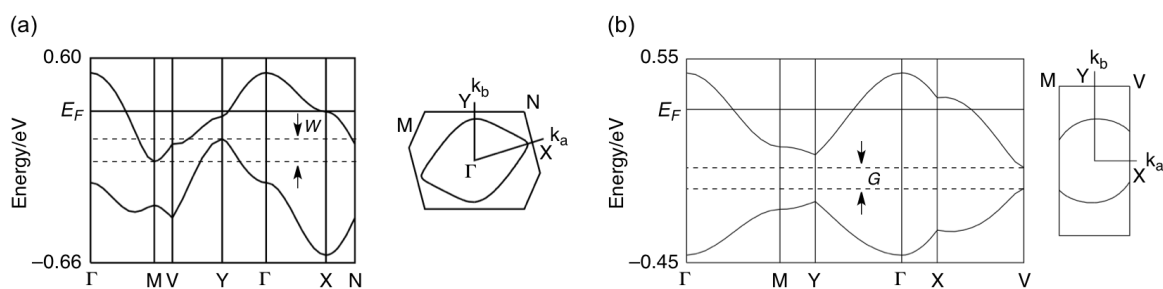


図 2. (a) β -(EDDT-TTP) $_2$ ClO $_4$ と (b) β -(BDA-TTP) $_2$ ClO $_4$ のバンド構造とフェルミ面.

表 3 と表 4 に、同じアニオンを用いた DTA-MOT 塩と DTA-MET 塩の伝導挙動をまとめる。DTA-MET には、アニオンの形と大きさによらず E_a 値が 34~72 meV の半導体的 CT 塩を形成する傾向が見られるが、

DTA-MOT の BF $_4$ 塩, PF $_6$ 塩, AsF $_6$ 塩は E_a 値の比較的大きな半導体的挙動を示した。ClO $_4$ 塩は、少量しか得られなかったため伝導度測定は行っていない。

現在、EODT-TTP 塩の作製を行っている。

【参考文献】

[1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004); J. Yamada *et al.*, *Crystals*, **2**, 812 (2012). [2] J. Yamada *et al.*, *Chem. Lett.*, **30**, 86 (2001). [3] 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 3P049. [4] 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 1PA-019. [5] J. Yamada, *J. Phys. IV France*, **114**, 439 (2004).

表 3. DTA-MOT 塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{r}}/\text{S cm}^{-1}$
I $_3^-$	9.4×10^{-2} ($E_a = 47$ meV) ^b
AuI $_2^-$	1.1×10^{-1} ($E_a = 21$ meV) ^b
BF $_4^-$	8.8×10^{-4} ($E_a = 254$ meV) ^c
ClO $_4^-$	— ^d
PF $_6^-$	5.2×10^{-2} ($E_a = 297$ meV) ^b
AsF $_6^-$	5.6×10^{-2} ($E_a = 292$ meV) ^b

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

^cMeasured on a compressed pellet.

^dNot determined.

表 4. DTA-MET 塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{r}}/\text{S cm}^{-1b}$
I $_3^-$	2.5 ($E_a = 34$ meV)
AuI $_2^-$	2.5×10^{-3} ($E_a = 66$ meV)
BF $_4^-$	8.2×10^{-2} ($E_a = 54$ meV)
ClO $_4^-$	6.5×10^{-3} ($E_a = 72$ meV)
PF $_6^-$	8.3×10^{-1} ($E_a = 54$ meV)
AsF $_6^-$	2.3×10^{-2} ($E_a = 42$ meV)

^aPrepared in TCE.

^bMeasured on a single crystal.