

4P051

エチレンジオキシ基を有する DSDTF 導体の合成と物性

(愛媛大院理工¹, 東大物性研², 京都大 ESICB³) ○岡 優佑¹, 白旗 崇¹, 山田翔太², 上田 順², 森 初果², 御崎洋二^{1,3}

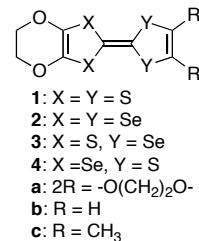
Synthesis and properties of DSDTF conductors containing ethylenedioxy group

(¹Ehime University, ²ISSP, Univ. of Tokyo, ³ESICB, Kyoto University)

Yusuke Oka¹, Takashi Shirahata¹, Shota Yamada²,

Akira Ueda², Hatsumi Mori², Yohji Misaki^{1,3}

【序】 テトラチアフルバレン(TTF)に二つのエチレンジオキシ基を導入したBEDO-TTF (**1a**)では、対アニオンの種類に関係なく、多くのラジカルカチオン塩において低温まで安定な金属状態を示すことが知られる^[1]。これは分子間でC–H···O型の水素結合を形成することによる高い自己凝集能に起因している。そこで、相転移を示すような物質を得るために自己凝集能を抑制した誘導体が合成された。EDO-TTF (**1b**)のPF₆塩はβ型分子配列をとり、285 Kで金属–絶縁体転移を起こし、さらに光照射によって絶縁体–金属転移(光誘起相転移)を起こす^[2-3]。DMEDO-TTF (**1c**)のラジカルカチオン塩(**1c**)₂XF₆ (X = P, As, Sb)は、結晶構造の異なる2種類の金属相が存在し、低温で絶縁化する^[4]。DMEDO-TSeF (**2c**)は超伝導体κ-(**2c**)₂[Au(CN)₄](solv.)を与える、結晶中に取り込まれる溶媒分子によって転移温度(*T_c*)が変化する^[5]。本研究では、超伝導転移を示す物質の開発を目指して、ジセレナジチアフルバレン(DSDTF)誘導体である**3c**, **4c**に着目した。これらの塩がκ-(**2c**)₂[Au(CN)₄](solv.)と同型であれば超伝導転移を示すことが期待でき、さらにセレン原子を硫黄原子に置き換えたことによるバンド幅の減少よってより高い*T_c*となることが見込める。また、(**1c**)₂XF₆と同型であれば同様に金属–金属、金属–絶縁体転移を示すことが予想される。本講演では、結晶構造や物性の研究がされていない既知ドナー**3c**^[6]のラジカルカチオン塩の構造と物性を解析したので報告する。また新規ドナー**4c**の合成と、結晶構造の解析を行ったのであわせて報告する。



【結果と考察】 電解法により**3c**のラジカルカチオン塩の作製を行ったところ、(**3c**)₂XF₆ (X = P, As, Sb)が黒色柱状晶として得られた。それぞれの塩の伝導挙動をFig. 1に示す。室温伝導度はPF₆塩で 3.9×10^2 、AsF₆塩で 8.9×10^1 、SbF₆塩で 2.7×10^2 S cm⁻¹であり、いずれも室温から金属的な伝導挙動を示した。PF₆、AsF₆塩は(**1c**)₂XF₆ (X = P, As)と同様の金属–金属(MM)、金属–絶縁体(MI)転移を示し、その転移温度(*T_{MM}*, *T_{MI}*)はPF₆塩で*T_{MM}* = 147, *T_{MI}* = 54 K, AsF₆塩で*T_{MM}* = 260, *T_{MI}* = 64 Kであり、(**1c**)₂PF₆ (*T_{MM}* = 130, *T_{MI}* = 50 K)、(**1c**)₂AsF₆ (*T_{MM}* = 222, *T_{MI}* = 50 K)と、それぞれ近い値を示した。一方、SbF₆塩は同じくMM、MI転移を示したが、転移温度は*T_{MM}* = 281, *T_{MI}* = 180 Kとなり、(**1c**)₂SbF₆ (*T_{MM}* = 370, *T_{MI}* = 50 K)とは大きく異なっていた。

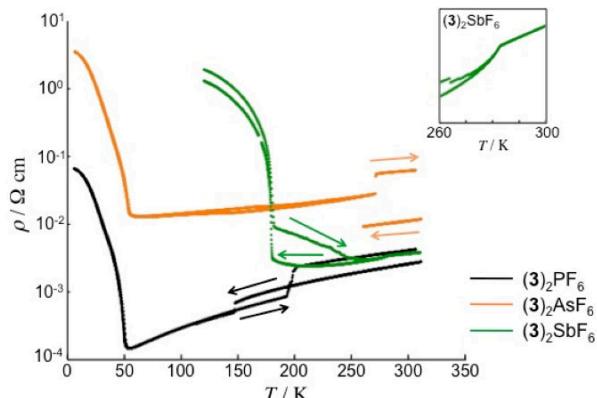


Fig. 1. (**3c**)₂XF₆ (X = P, As, Sb)の伝導挙動。

$(\mathbf{3c})_2\text{SbF}_6$ の磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。300-285 K の磁化率はほぼ一定であり、250-185 K では磁化率が温度の低下とともに徐々に減少するものの、その変化量はわずかである。したがって 300-185 K の領域では Pauli 常磁性を示していると考えられ、これは抵抗測定の結果と一致する。また、285 Kにおいて磁化率の異常が観測された。これは抵抗測定において観測された MM 転移と良い一致を示す。また、MI 転移温度 ($T_{\text{MI}} = 180$ K)と同じ温度で磁化率の急激な減少がみられた。低温の磁化率が負値を示したが、これは反磁性磁化率の補正値のずれが原因と考えられ、現在検討中である。

PF_6 、 AsF_6 塩は同型であり、三斜晶系で空間群 $P\bar{1}$ に属し、ドナー分子は 1 分子独立で、格子点上にアニオンの中心が存在することからドナーとアニオンの組成比は 2 : 1 である。ドナー分子の配列は高温金属相 (273 K) では疑似三角格子系の分子配列をとり、低温金属相 (100 K) では疑似四角格子系の分子配列をとっていた。よって、これらは $(\mathbf{1c})_2\text{XF}_6$ ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) と同型の結晶構造をとり、同様の構造相転移を示すことが明らかとなった^[5]。一方、 $\mathbf{3c}$ の SbF_6 塩の低温金属相 (250 K) は PF_6 、 AsF_6 塩と同型であったが、高温金属相 (300 K) は单斜晶系、空間群 $C2/m$ に属しており、ドナー分子平面が鏡映面上に位置した対称性の高い分子配列であった。ドナーとアニオンの組成比は 2 : 1 である。ドナー分子は head-to-tail 型で分子長軸方向に交互にずれて積層し、 b 軸に沿ってカラムを形成している (Fig. 4 左図)。このカラムが a 軸に沿って配列し、 a, b 面に伝導層を形成している。拡張ヒュッケル法によりバンド計算を行ったところ、重なり積分値はカラム内において $c = 33.6 \times 10^{-3}$ 、カラム間において $a = 2.00 \times 10^{-3}$, $p1 = 12.3 \times 10^{-3}$, $p2 = 11.2 \times 10^{-3}$ となっており、カラム間に弱い相互作用があることが分かった。計算により求めたフェルミ面は擬一次元的であった (Fig. 4 右図)。

$\mathbf{4c}$ の合成は Scheme 1 に従って行った。セロン **5**, **6** をトルエン中、室温における亜リン酸トリエチルを用いたカップリングにより、 $\mathbf{4c}$ を 18% の良收率で得た。 $\mathbf{4c}$ の結晶構造や $\mathbf{3c}$ の塩の詳細な物性については当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8604–8622 (1996). [2] A. Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600–2602 (2002). [3] M. Chollet *et al.*, *Science* **307**, 86–89 (2005). [4] T. Shirahata *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13330 (2012). [5] a) T. Shirataha *et al.*, *J. Mater. Chem.* **15**, 4399 (2005); b) T. Shirataha *et al.*, *Chem. Commun.* 1592 (2006); c) T. Shirataha *et al.*, *Chem. Eur. J.* **13**, 7619 (2002). [6] a) J. M. Fabre *et al.*, *Synth. Met.*, **60**, 295 (1993); b) J. M. Fabre *et al.*, *Synth. Met.*, **70**, 1127 (1995).

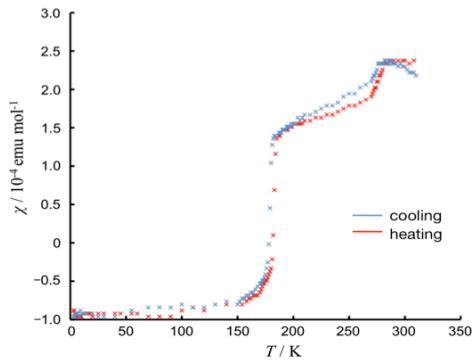


Fig. 2. $(\mathbf{3c})_2\text{SbF}_6$ の磁化率の温度依存性

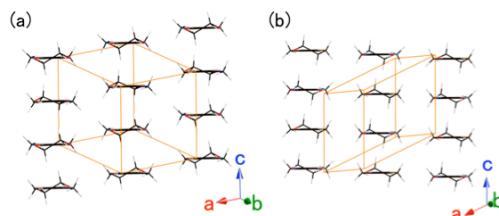


Fig. 3. $(\mathbf{3c})_2\text{PF}_6$ のドナー分子配列。

(a) 273 K, (b) 100 K

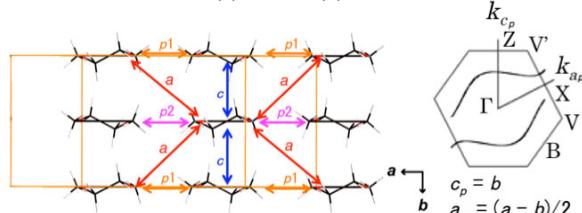


Fig. 4. $(\mathbf{3c})_2\text{SbF}_6$ のドナー分子配列

(左)とフェルミ面(右)。

Scheme 1.

