

2P041

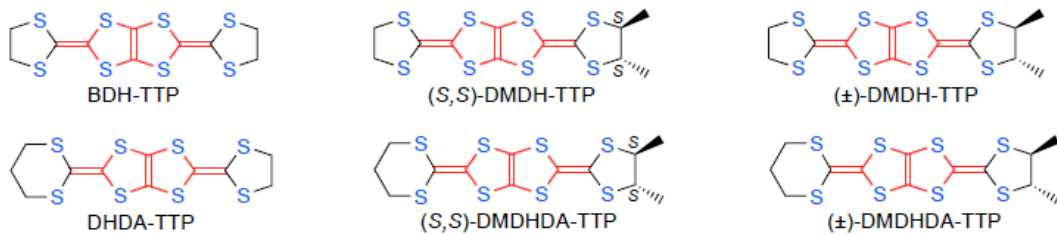
キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理¹, 阪大院・理²) ○坂本 省吾¹, 角屋 智史¹, 坪 広樹²,
山田 順一¹

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Chiral and Racemic Forms of DMDHDA-TTP

(Univ. of Hyogo¹, Osaka Univ.²) ○Shougo Sakamoto¹, Tomofumi Kadoya¹, Hiroki Akutsu²,
Jun-ichi Yamada¹

【序】我々は、二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体のドナーと相当するキラル体のドナーを用いて、分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。一般に、ラセミ体が結晶化する際には、三つの結晶形態、すなわちラセミ化合物(結晶化の~90-95%)、コングロメレート(~5-10%)、ラセミ固溶体(< 1%)が見られる[1]。これらの結晶形態を有機分子性導体のドナー配列に当てはめると、ドナー配列がラセミ化合物様式か、コングロメレート様式か、あるいはラセミ固溶体様式かによって結晶構造と物性が異なるはずである。しかし、ドナー配列がコングロメレート様式である確率は低いので、確率の高いラセミ化合物様式のドナー配列をもつラセミ伝導体の構造・物性と比較するためには、キラルドナーを合成してキラル伝導体を構築すれば効率的である。我々は、すでに BDH-TTP のトランス-ジメチル体であるキラルな(S,S)-DMDH-TTP とラセミ体の(±)-DMDH-TTP の合成に成功しており、これらのドナーを用いた TaF₆ 塩は、ともに電気抵抗のわずかな上昇を伴った半金属的な挙動を示すが、電気抵抗の上昇温度が異なることを見出している。今回、(S,S)-と(±)-DMDH-TTP の合成法を応用して、DHDA-TTP [2]のトランス-ジメチル体(S,S)-および(±)-DMDHDA-TTP の合成を成し遂げ、これらのドナーを用いた電荷移動塩(CT)の作製・伝導度測定・X線構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(S,S)-および(±)-DMDHDA-TTP の合成は、当日報告する。図 1 に、同じアニオン

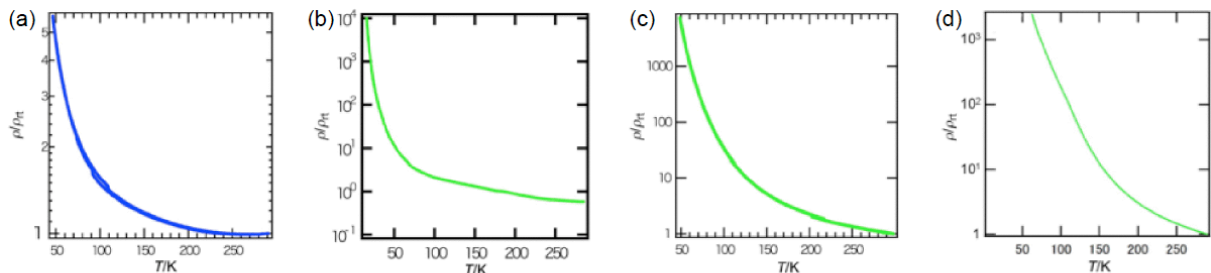


図 1. (a) β -[(S,S)-DMDHDA-TTP]₃I₃, (b) β -[(±)-DMDHDA-TTP]₃I_{0.96}, (c) λ -[(S,S)-DMDHDA-TTP]₃AsF₆, (d) λ -[(±)-DMDHDA-TTP]₃AsF₆の伝導挙動.

(I_3^- , AsF_6^-)を用いた(*S,S*)-と(\pm)-DMDHDA-TTP の CT 塩の伝導挙動を示す。*(S,S)*-DMDHDA-TTP の I_3 塩は、ドナーとアニオンの比が 3:1 であり、250 K 付近まで金属的挙動を示した。一方、(\pm)-DMDHDA-TTP の I_3 塩におけるドナーとアニオンの比は 1:0.96 であり、半導体的挙動 ($E_a = 14$ meV) を示した。*(S,S)*-と(\pm)-DMDHDA-TTP の AsF_6 塩は、ともにドナーとアニオンの比が 3:1 であり、それぞれ 47 meV と 27 meV の活性化エネルギーをもつ半導体であった。

β -[*(S,S)*-DMDHDA-TTP] $_3I_3$ の結晶構造では六つの独立したドナー分子 (A, B, C, D, E, F) が観測され (図 2), A 分子と B 分子, C 分子と D 分子, E 分子と F 分子がそれぞれ head-to-tail で交互にスタックしていた。スタック内の重なり積分値に基づくドナー分子の二量化は, A-B スタック内では $a_2/a_1 = 1.24$, C-D スタックでは $a_4/a_3 = 1.40$, E-F スタックでは $a_6/a_5 = 1.24$ であった。また, バンド計算からはスタック間方向に開いたフェルミ面が導かれた。図 3 に, λ -[*(S,S)*-DMDHDA-TTP] $_3AsF_6$ と λ -[(\pm)-DMDHDA-TTP] $_2AsF_6$ のドナー配列を示す。 λ -[*(S,S)*-DMDHDA-TTP] $_3AsF_6$ におけるドナースタックは三つの独立したドナー分子 (A, B, C) で形成されており, A 分子と B 分子の構造に比べて C 分子の構造は非平面的であるため, 電荷不均一状態が示唆される。一方, λ -[(\pm)-DMDHDA-TTP] $_2AsF_6$ のドナースタックは, (*S,S*)体と(*R,R*)体のほかに, 二つのメチル基が結合した不斉炭素のディスオーダーのために立体化学が決まらないドナー分子 (D 分子) で構成されていた。*(R,R)*体の構造は(*S,S*)体と D 分子の構造より非平面的であることから, この塩でも電荷不均一状態が生じていることが示唆される。

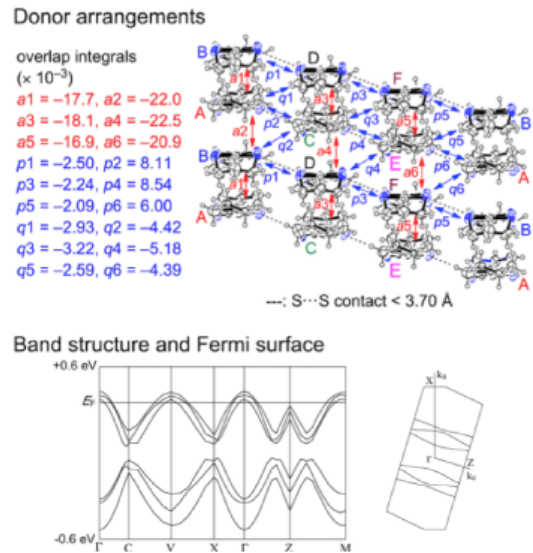


図 2. β -[*(S,S)*-DMDHDA-TTP] $_3I_3$ のドナー配列とバンド構造。

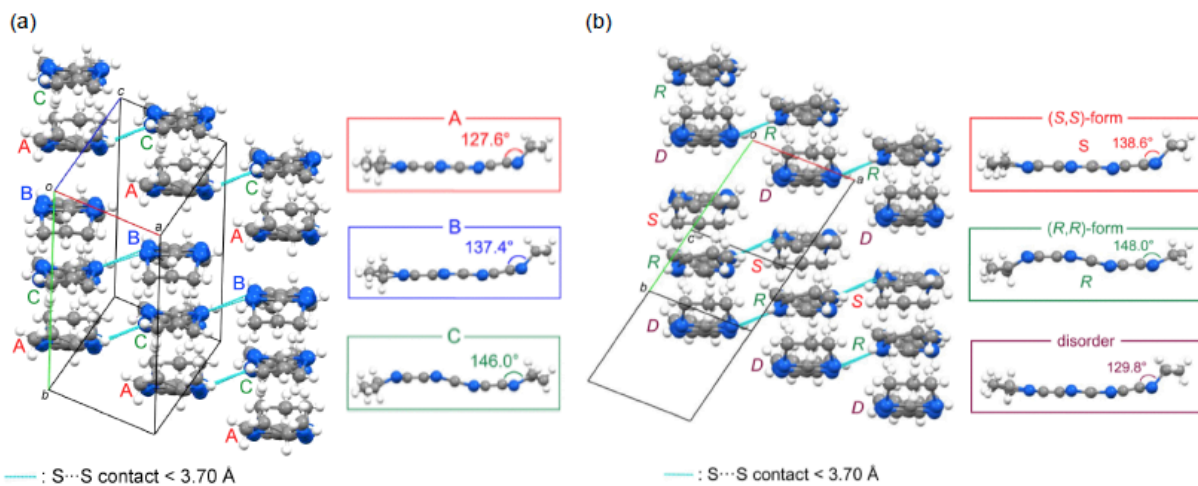


図 3. (a) λ -[*(S,S)*-DMDHDA-TTP] $_3AsF_6$ と (b) λ -[(\pm)-DMDHDA-TTP] $_2AsF_6$ のドナー配列。

【参考文献】 [1] V. Dupray, In *Recrystallization*, Ed. K. Sztwiertnia, InTech, Rijeka, Chapter 17 (2012). [2] J. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.*, 1118 (2002).