

## 2P043

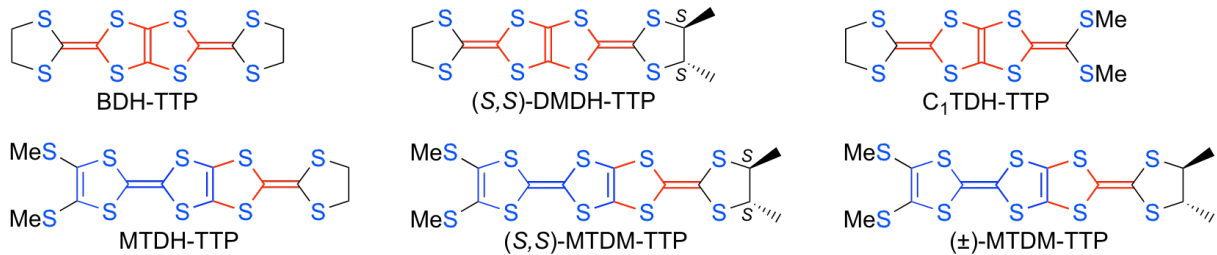
### キラル体とラセミ体の MTDM-TTP を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理<sup>1</sup>, 阪大院・理<sup>2</sup>) ○稲垣 翔太<sup>1</sup>, 角屋 智史<sup>1</sup>, 坪 広樹<sup>2</sup>,  
山田 順一<sup>1</sup>

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

(Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>) ○Shota Inagaki<sup>1</sup>, Tomofumi Kadoya<sup>1</sup>, Hiroki Akutsu<sup>2</sup>,  
Jun-ichi Yamada<sup>1</sup>

【序】我々は、金属状態を発現するドナー分子に化学修飾を施すことによって分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。これまでに、様々なアニオンと金属的な電荷移動(CT)塩を形成する BDH-TTP のトランス-ジメチル体であるキラルな(S,S)-DMDH-TTP と、BDH-TTP の外側のジチオラン環をビス(メチルチオ)基に変換した C<sub>1</sub>TDH-TTP の合成に成功しており、(i) α-[(S,S)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> が常圧では 50 K 付近で金属-絶縁体(MI)転移を示し、0.5 GPa の c 軸圧を印加すると完全に温度依存性のない電気抵抗を示すこと、(ii) θ-(C<sub>1</sub>TDH-TTP)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> が 125 K 付近で構造変化を伴った金属-金属転移を示すことを見出している。今回、MTDH-TTP の PF<sub>6</sub> 塩と AsF<sub>6</sub> 塩が 4.2 K まで金属的性質を示すことを踏まえて[1], MTDH-TTP のトランス-ジメチル体であるキラルな(S,S)-MTDM-TTP とラセミ体の(±)-MTDM-TTP の合成を成し遂げ、これらのドナーを用いた CT 塩の作製・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)-MTDM-TTP と(±)-MTDM-TTP の合成は、当日報告する。図 1 に、[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(TCE), β-[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE), β-[(±)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)の伝導挙動を示す。

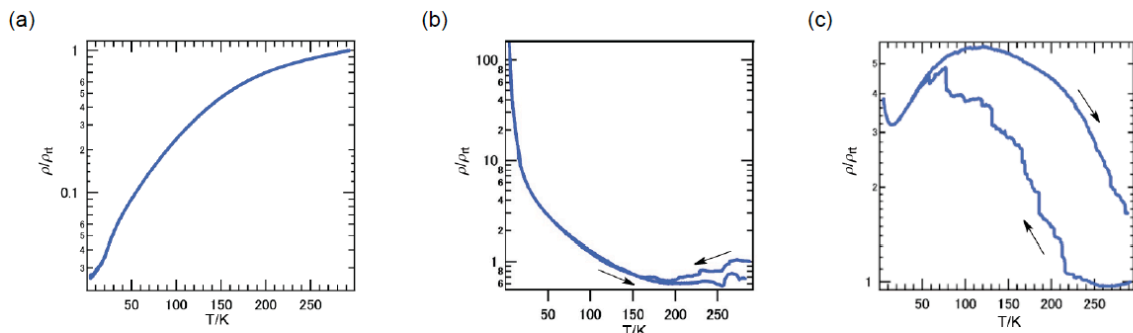


図 1. (a) [(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(TCE), (b) β-[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE), (c) β-[(±)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE) の伝導挙動.

これらのCT塩は、いずれも結晶育成の溶媒として用いたTCE (1,1,2-trichloroethane)を含んでいる。MTDH-TTPのI<sub>3</sub>塩が半導体的挙動( $E_a = 280$  meV)を示すのに対し[1], [(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(TCE)は4.2 Kまで金属的性質を保持した。また、 $\beta$ -[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)の電気抵抗は、温度の低下に伴って194 K付近まで減少した後、上昇した。一方、 $\beta$ -[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)の伝導挙動では、電気抵抗の大きなコブと低温領域における電気抵抗の上昇が観測されたことから、電子相関が強まった金属状態であることが示唆される。

[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(TCE)の結晶構造では、ドナー分子がhead-to-headで均一にスタックしており(図2), ドナー分子における二つのメチルチオ基は異なる角度で結合していた。この塩の重なり積分を計算したところ、スタック間の値よりも大きな値がスタック内で見積もられた。また、この塩のバンド計算からは閉じたフェルミ面が導かれた。図3に、室温における $\beta$ -[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)と $\beta$ -[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)のドナー配列とバンド構造を示す。 $\beta$ -[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)には二つの独立したドナー分子(AとB)が存在し、head-to-tailで交互にスタックしていた。A分子とB分子では二つのメチルチオ基の結合角がそれぞれ異なっ

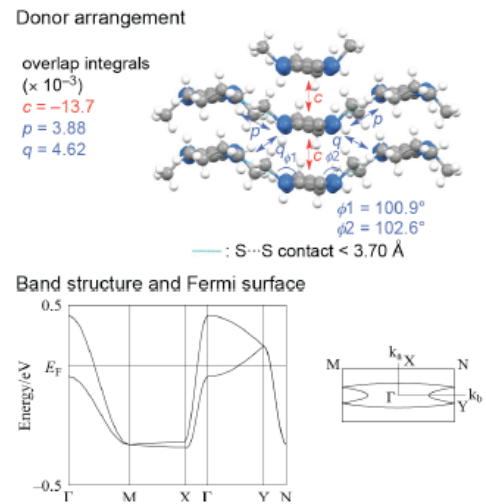


図2. [(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(TCE)のドナー配列とバンド構造。

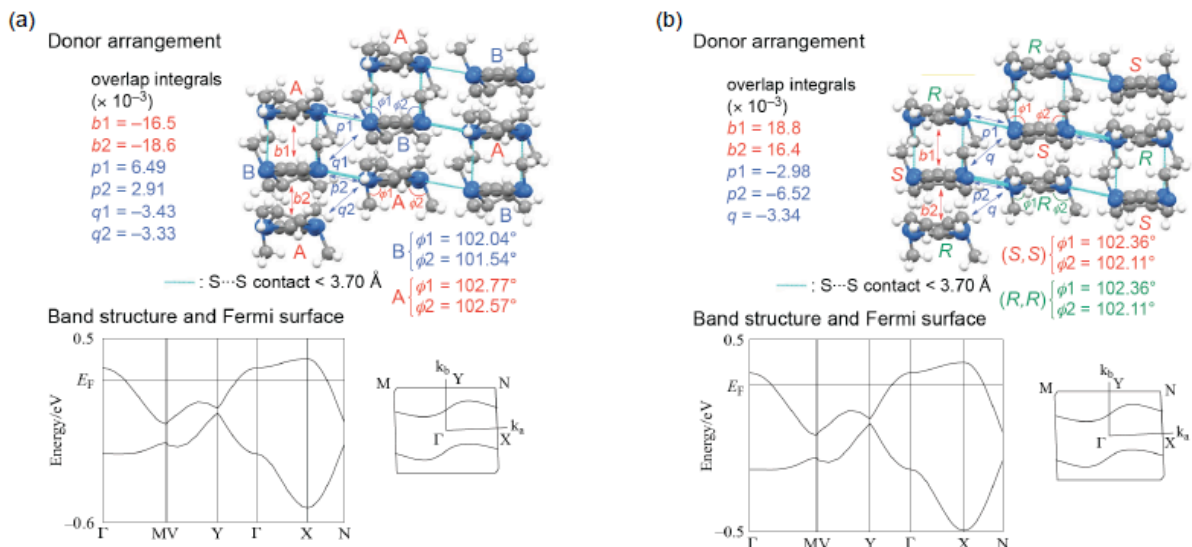


図3. (a)  $\beta$ -[(S,S)-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)と(b)  $\beta$ -[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)のドナー配列とバンド構造。

いた。一方、 $\beta$ -[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)では、(S,S)体と(R,R)体のドナー分子がhead-to-tailで交互にスタックしていた。(S,S)体における二つの異なったメチルチオ基の結合角は、(R,R)体の相当する二つの結合角と同じであった。両者のAsF<sub>6</sub>塩では同様な重なり積分値が計算され、この結果を反映して類似のバンド構造が導かれた。両者のフェルミ面は、ドナースタック間方向に開いていた。

【参考文献】 [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.*, 2517 (1996).