

2P044

有機金属アニオンを対イオンとする新規分子性導体の構造と伝導性
(愛媛大院理工¹, 京大 ESICB²)

○白旗 崇,¹ 岡本 宗次郎,¹ 岡 優佑,¹ 尾木 大祐,¹ 古田 圭介,¹ 御崎 洋二^{1,2}

Structural and physical properties of new molecular conductors with organometallic anions

(Ehime University¹, ESICB, Kyoto University²) ○Takashi Shirahata,¹ Sojiro Okamoto,¹ Yusuke Oka,¹ Daisuke Ogi,¹ Keisuke Furuta,¹ Yohji Misaki^{1,2}

【序】 これまでに有機金属陰イオンを対イオンとする様々な分子性導体が報告されており、超伝導転移温度 (T_c) が 10 K を超える超伝導体 [1] や、磁性と伝導性の相互作用に起因する特異な物性が発現する磁性伝導体 [2] が見出されている。有機金属陰イオンは、分子性導体に一般的に用いられる無機の陰イオンに比べてサイズが大きい。そのため、有機金属陰イオンを対イオンとする分子性導体は絶縁層が厚くなる傾向があり、絶縁層の厚みが増すほど T_c が高くなることが報告されている [3]。そこで本研究では、これまでに分子性導体の対イオンとしてほとんど検討されていない $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ を対イオンとする新規 BDT-TTP 塩および MeDTET 塩の作製を検討した (図 1) [4]。本講演では新たに得られた

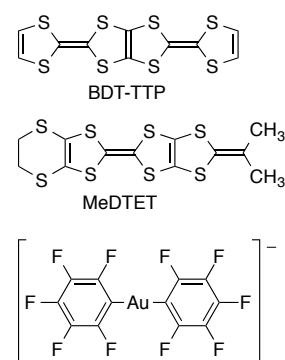


図 1. BDT-TTP, MeDTET, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ の構造。

(BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ および (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] の構造と伝導性を報告する。

【実験】 TBA·[Au(C₆F₅)₂] の合成は文献 [5] の方法で行った。BDT-TTP 塩および MeDTET 塩の単結晶は対応するドナーをクロロベンゼン (10% EtOH, v/v) 中、TBA·[Au(C₆F₅)₂] 存在下で電解酸化することにより作製した。(BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ は赤褐色の針状晶として、(MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] は黒色の板状晶として得られた。これらの結晶を用いて結晶構造解析と電気伝導度の測定を行った。

【結果と考察】 (BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ および (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] の結晶学データを表 1 に示す。BDT-TTP の $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ 塩において、

ドナー分子は二分子独立 (分子 A, B) でともに一般位置に存在する。一方、 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ は一般位置に存在する一分子 (陰イオン I) と金原子が対称心上に位置する 1/2 分子 (陰イオン II) が存在する。したがって、この塩の組成は D:X = 4:3 である。これに対し、MeDTET の $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ 塩において、ドナー分子は二分子独立 (分子 A, B) でともに一般位置に存在し、 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ は中心の金原子が対称心上に位置する 1/2 分子が存在する。したがって、この塩の組成は D:X =

表 1. 結晶学データ

	(BDT-TTP) ₄ [Au(C ₆ F ₅) ₂] ₃	(MeDTET) ₄ [Au(C ₆ F ₅) ₂]
T / K	273	100
晶系	triclinic	triclinic
空間群	$P\bar{1}$ (#2)	$P\bar{1}$ (#2)
$a / \text{\AA}$	9.8458(18)	9.668(2)
$b / \text{\AA}$	14.221(3)	10.383(2)
$c / \text{\AA}$	17.771(3)	18.694(4)
$\alpha / ^\circ$	101.872(4)	80.888(6)
$\beta / ^\circ$	93.930(3)	87.838(8)
$\gamma / ^\circ$	107.521(4)	79.883(6)
$V / \text{\AA}^3$	2299.2(7)	1824.1(7)
$R1$	0.0580	0.0510
$wR2$	0.1215	0.1285
GOF	1.037	1.099

4:1 である。ドナー分子の価数を結合長から見積もったところ、いずれの塩においてもドナー分子 A, B に顕著な電荷の偏りはみられなかった。よって、(BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ および (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] のドナー分子の価数はそれぞれ +3/4, +1/4 である。

(BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ の結晶構造を図 1 に示す。BDT-TTP 分子は A-B-B-A の周期で *b* 軸方向に積層し、カラムを形成している。このドナーカラムを[Au(C₆F₅)₂]⁻が取り囲んでいるため、ドナー分子は完全に孤立した一次元カラムを形成している。一方、(MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] において、MeDTET 分子は A-B-B-A の周期で *a*+*b* 軸方向に積層し、*ab* 面にλ型に類似した伝導層を形成している。

新たに得られた(BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ および (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂] の抵抗の温度依存性を図 3a に示す。これらの塩は 300 K でそれぞれ 14, 9.2 S cm⁻¹ の伝導度を示す。BDT-TTP 塩は半導体的な振る舞いを示し、活性化エネルギー (3.6 × 10⁻² eV) は比較的小さい。一方、MeDTET 塩は室温近傍で温度の低下に伴い抵抗が減少する金属的な振る舞いを示した。290 K で抵抗の極小を示し、この温度以下では活性化エネルギーが 2.0 × 10⁻² eV の半導体的な挙動を示した。これらの塩のフェルミ面を図 3b,c に示す。BDT-TTP 塩は純一次元系であり、MeDTET 塩は二次元的な電子系であることが示唆される。

最近、TBA·[Cu(CF₃)₄]の改良合成法が報告されており[6]、この電解質を用いた新規分子性導体の開発についてもあわせて報告する。

【参考文献】 [1] U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5203. [2] E. Coronad, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5419. [3] (a) J. A. Schlueter, L. Wiehl, H. Park, M. de Souza, M. Lang, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16308; (b) T. Kawamoto, T. Mori, T. Terashima, S. Uji, J. A. Schlueter, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, 82, 024704. [4] [Au(C₆F₅)₂]⁻を対イオンとする分子性導体として次の論文が報告されている。E. Cerrada, M. Laguna, J. Bartolomé, J. Campo, V. Orera, P. G. Jones, *Synth. Met.* **1998**, 92, 245. [5] R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 471. [6] A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Konovalov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2745.

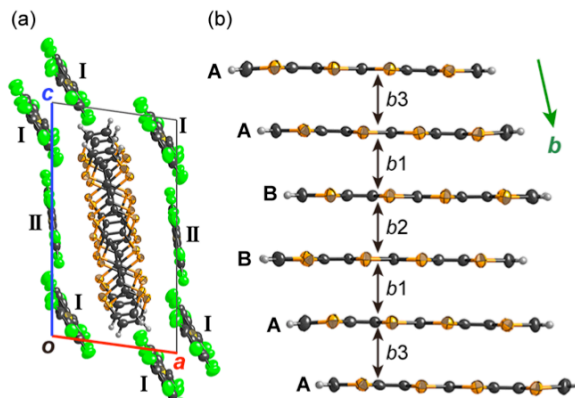


図 1. (a) (BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ の結晶構造および (b) ドナー分子のカラム構造. $b_1 = -24.9$, $b_2 = 26.9$, $b_3 = 26.7 \times 10^{-3}$.

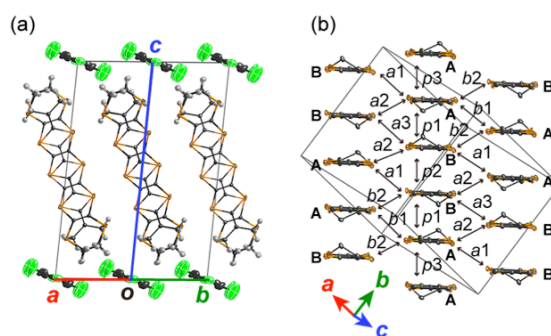


図 2. (a) (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂]₂ の結晶構造および (b) ドナー分子の配列様式. $p_1 = -13.4$, $p_2 = 22.5$, $p_3 = 20.8$, $a_1 = 7.0$, $a_2 = -2.1$, $a_3 = 2.7$, $b_1 = 2.6$, $b_2 = -2.6 \times 10^{-3}$.

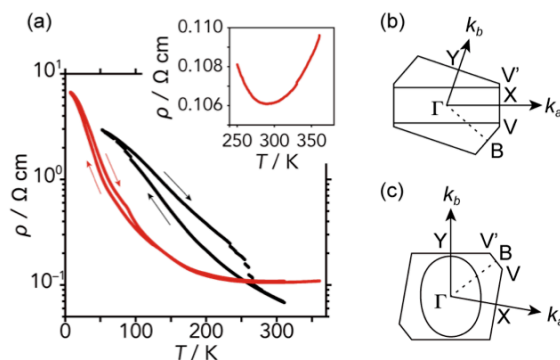


図 3. (a) (BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ (黒の実線) および (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂]₂ (赤の実線) の抵抗の温度依存性. (b) (BDT-TTP)₄[Au(C₆F₅)₂]₃ および (c) (MeDTET)₄[Au(C₆F₅)₂]₂ のフェルミ面.