

DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○松村 亮佑, 角屋 智史, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from DT-MET and Its Dimethyl-Substituted Derivatives

(Univ. of Hyogo) ○Ryosuke Matsumura, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、金属状態を発現するドナー分子に二つのメチル基をトランスで導入することにより分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。昨年の分子科学討論会では、ジチオラン環が単結合で結合した DT-MET の PF_6 塩と AsF_6 塩がそれぞれ 55 K 付近と 60 K 付近で電気抵抗の



上昇を伴った金属的挙動を示すこと踏まえて[1], DT-MET のトランス-ジメチル誘導体であるキラル体[(S,S)体]とラセミ体[(±)体]の DMDT-MET を用いた PF_6 塩, AsF_6 塩, SbF_6 塩の伝導挙動を報告した(図 1, 2)[2]。今回, (i) X線構造解析に適した DT-MET の PF_6 塩, AsF_6 塩, SbF_6 塩の単結晶作製と(ii) (±)-DMDT-MET の PF_6 塩, AsF_6 塩, SbF_6 塩の結晶構造解析を検討したので発表する。

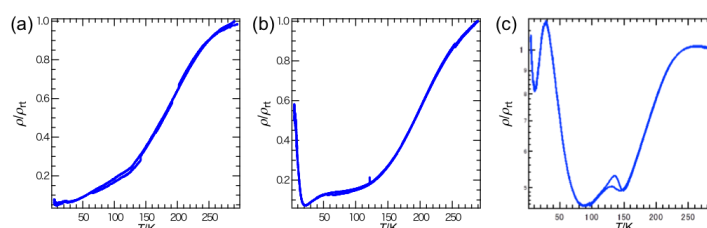


図 1. (S,S)-DMDT-MET の (a) PF_6 塩, (b) AsF_6 塩, (c) SbF_6 塩の伝導挙動。

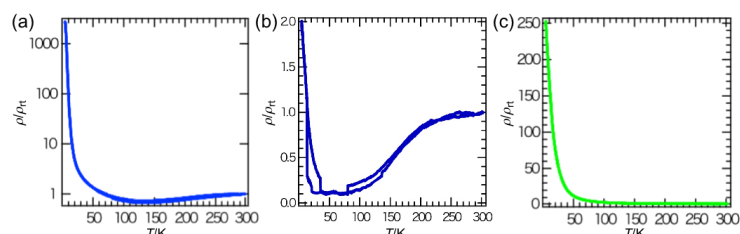


図 2. (±)-DMDT-MET の (a) PF_6 塩, (b) AsF_6 塩, (c) SbF_6 塩の伝導挙動。

【実験と結果】DT-MET の PF_6 塩の単結晶作製を様々な溶媒を用いて制御電流・定電流電解法で検討したところ, *o*-dichlorobenzene から得られた単結晶は金属的挙動を示したものの(図 3 (a)), X線構造解析には適さなかった。PhCl を用いて得られた AsF_6 塩の単結晶も金属的挙動を示したが(図 3 (b)), この塩の構造解析には成功していない。PhCl から得られた SbF_6 塩も X線構造解析には適さなかったが, ペレット状態で金属的挙動を示した(図 3 (c))。一方, 1,1,2-trichloroethane (TCE) を用いて得られた AsF_6 塩と SbF_6 塩の構造は同型

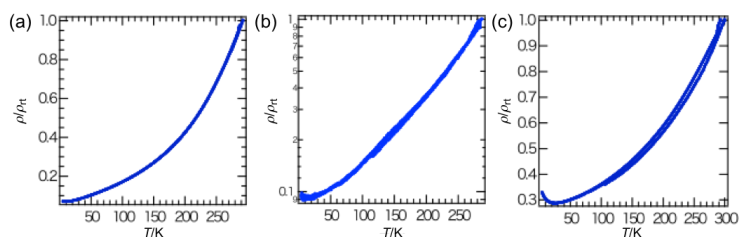


図 3. DT-MET の (a) PF_6 塩 (単結晶), (b) AsF_6 塩 (単結晶), (c) SbF_6 塩 (ペレット) の伝導挙動。

であり [(DT-MET)X(TCE)_{0.5} (X = AsF₆, SbF₆)], 両者の室温伝導度は 10⁻⁶ S/cm 以下であった[2]。

(±)-DMDT-MET の PF₆ 塩, AsF₆ 塩, SbF₆ 塩の構造解析は, 制御電流電解法により TCE 中で育成した単結晶を用いて行った。図 4 (a)-(c)に, [(±)-DMDT-MET]₃XF₆(TCE)₂ (X = P, As, Sb)の結晶構造とドナー配列(ジメチルジチオラン環は省略)を示す。各電荷移動塩のドナー層には, 3分子の独立した(S,S)体(S1, S2, S3)とそれぞれの(S,S)体が反転した(R,R)体(R1, R2, R3)が存在し, (S,S)体と(R,R)体が head-to-tail で交互に配列してスタックを形成していた。しかし, side-by-side 方向のドナー配列に着目すると, PF₆ 塩では(S,S)体同士あるいは(R,R)体同士が配列しているのに対し, AsF₆ 塩と SbF₆ 塩における(S,S)体と(R,R)体の配列は PF₆ 塩とは異なっていた。

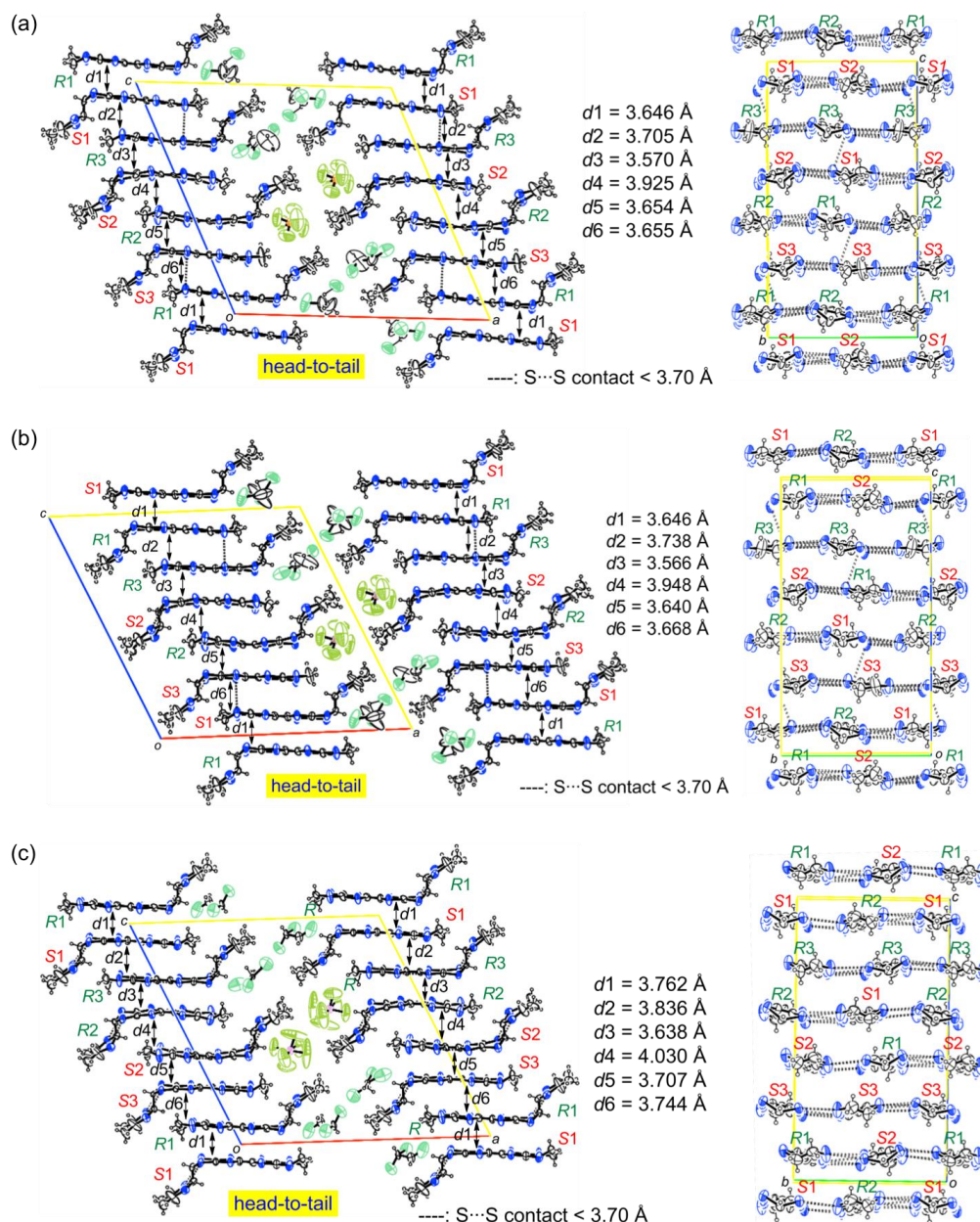


図 4. [(±)-DMDT-MET]₃XF₆(TCE)₂ (X = (a) P, (b) As, (c) Sb)の結晶構造とドナー配列。

【参考文献】 [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Mater.* **13**, 1770 (2001). [2]第 9 回分子科学討論会 2014 東京, 2P042.