

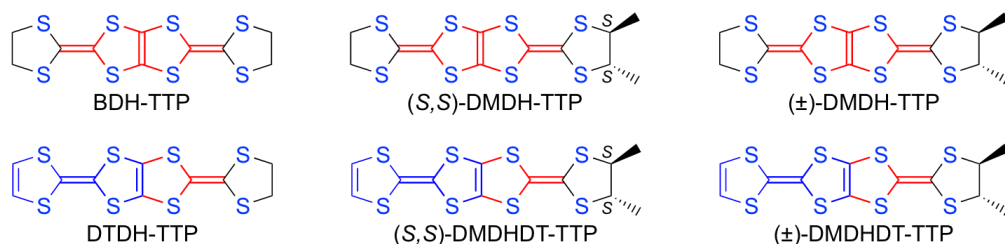
キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた  
分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○五寶 勝仁, 渡辺飛路, 角屋 智史, 山田 順一

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

(Univ. of Hyogo) ○Katsuhito Goho, Hiroyo Watanabe, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP のトランス-ジメチル誘導体であるキラル体の (S,S)-DMDH-TTP とラセミ体の (±)-DMDH-TTP を用いた電荷移動 (CT) 錯体について研究しており、(S,S)体の AuI<sub>2</sub> 塩が 50 K 付近で金属-絶縁体転移を示し、(S,S)体と(±)体の TaF<sub>6</sub> 塩はともに半金属的挙動を示すことを見出している[1]。一方、BDH-TTP と同様、DTDH-TTP も様々なアニオンと低温(4.2 ~ ca. 2 K)まで安定な CT 塩を形成することを報告している[2]。今回、DTDH-TTP のトランス-ジメチル誘導体、(S,S)-DMDHDT-TTP と(±)-DMDHDT-TTP、の合成に成功し、これらの 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)-と(±)-DMDHDT-TTP の合成は、まず、チオン **1** とオキソソ (S,S)-**2** および(±)-**2** の (MeO)<sub>3</sub>P-クロスカップリング反応によりジエステル (S,S)-**3** (56%) および(±)-**3** (60%) へ導き、次いで、LiBr·H<sub>2</sub>O で処理して二つのエステル基を除去した後 ((S,S)-**4**: 61%, (±)-**4**: 62%), DDQ 酸化することにより成し遂げた ((S,S)-DMDHDT-TTP: 67%, (±)-DMDHDT-TTP: 67%)。

CV 法による (S,S)-DMDHDT-TTP と (S,S)-DMDH-TTP の酸化電位を表 1 にまとめる。(S,S)-DMDH-TTP の第 1 酸化電位 ( $E_1$ ) の値と比較して、 $\pi$  電子系が拡張されている (S,S)-DMDHDT-TTP の  $E_1$  値は低いことから、ドナー性の向上が示唆される。一方、オンサイトクーロン反発の目安となる  $\Delta E$  ( $E_2 - E_1$ ) の値には大きな違いが見られなかった。

(S,S)-DMDHDT-TTP の AuI<sub>2</sub> 塩, AsF<sub>6</sub> 塩, TaF<sub>6</sub> 塩の単結晶を制御電流電解法により作製した。こ

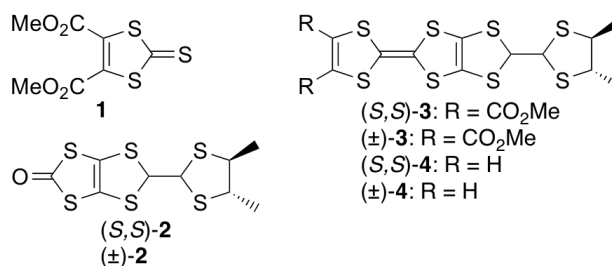


表 1. (S,S)-DMDHDT-TTP と (S,S)-DMDH-TTP の酸化電位<sup>a</sup>

	$E_1/V$	$E_2/V$	$E_3/V$	$E_4/V$	$\Delta E$ ( $E_2 - E_1$ )/V
(S,S)-DMDHDT-TTP	0.51	0.77	1.21	1.40 <sup>b</sup>	0.26
(S,S)-DMDH-TTP	0.59	0.86	1.43		0.27

<sup>a</sup> V vs. SCE; 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in PhCN; Pt electrode; rt; scan rate 50 mV/s.

<sup>b</sup> Irreversible wave.

これらの CT 塩の伝導度測定を行ったところ、図 1 に示すように、いずれも半導体的挙動を示した (AuI<sub>2</sub>:  $E_a = 7.2$  meV, AsF<sub>6</sub>:  $E_a = 26$  meV, TaF<sub>6</sub>:  $E_a = 34$  meV)。

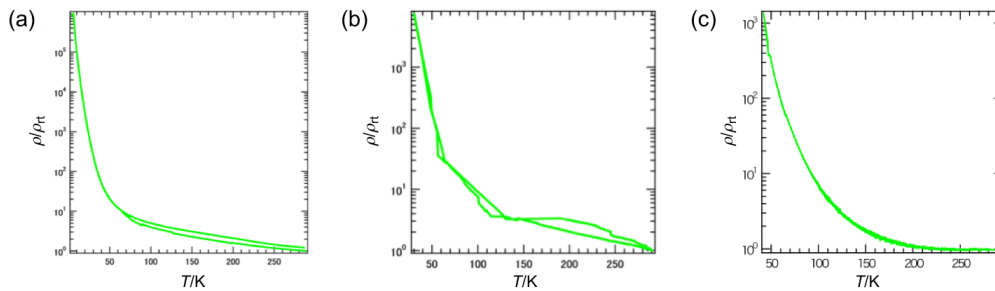


図 1. (S,S)-DMDHDT-TTPの(a) AuI<sub>2</sub>塩, (b) AsF<sub>6</sub>塩, (c) TaF<sub>6</sub>塩の伝導挙動

図 2 に AuI<sub>2</sub> 塩の結晶構造を示す。この塩のドナーとアニオンの比は 4:1 であり、ドナー層とアニオン層が交互に配列していた。ドナー層には 4 つの独立した分子 (A, B, C, D) が存在し、それぞれが head-to-tail, head-to-head, head-to-tail, head-to-head でスタックしていた。C と D 分子の構造は A と B 分子の構造に比べて非平面的であるため、独立したドナー分子の電荷がそれぞれ異なっていることが示唆される。このような電荷不均一が原因で半導体的挙動を示したと考えられる。AsF<sub>6</sub> 塩と TaF<sub>6</sub> 塩は、ドナーとアニオンの比が 2:1 で、同型に近い構造をもっていた。図 3 に TaF<sub>6</sub> 塩のドナー配列・バンド構造・フェルミ面を示す。ドナー層には 2 つの独立した分子 (A, B) が存在し、A と B 分子が交互にスタックして β 型で配列していた。スタック内の重なり積分値から見積もった二量化の程度は  $b2/b1 = 1.5$  であり、また、スタック間においても相互作用を示唆する重なり積分値が見積もられた。バンド構造を計算したところ、閉じたフェルミ面が導かれた。したがって、この TaF<sub>6</sub> 塩は、ドナー分子の二量体にスピンの孤立している二次元モット絶縁体であると思われる。AsF<sub>6</sub> 塩についても同様なことが言える。

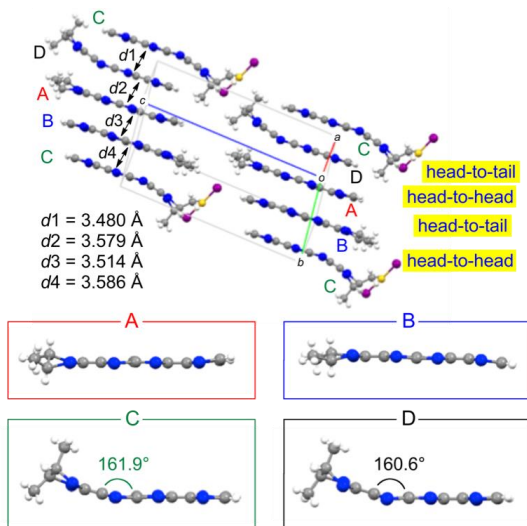


図 2. [(S,S)-DMDHDT-TTP]<sub>4</sub>AuI<sub>2</sub>の結晶構造

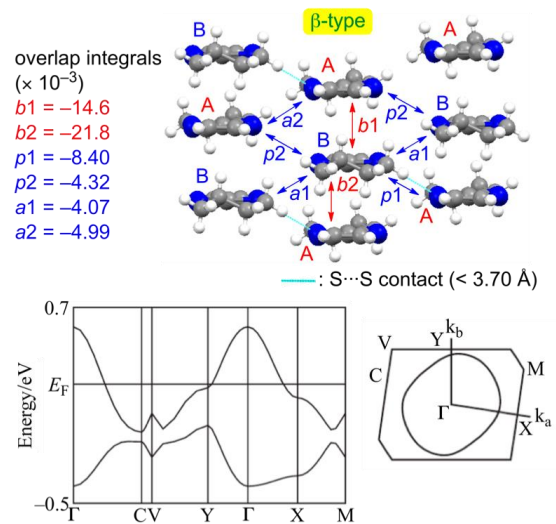


図 3. [β-(S,S)-DMDHDT-TTP]<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub>のドナー配列・バンド構造・フェルミ面

(±)-DMDHDT-TTP の AuI<sub>2</sub> 塩, AsF<sub>6</sub> 塩, TaF<sub>6</sub> 塩の構造と伝導性については、当日報告する。

【参考文献】 [1] J. Yamada, *ISCOM 2011*, I-15 (2011). [2] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5057 (2004).