

(S,S)-DM-MeDH-TTP のラジカル塩の常圧絶縁相

茨城大院理工

○宮本 尚、和知 敦史、金坂 青葉、西川 浩之

Insulating state at ambient pressure of radical salt of (S,S)-DM-MeDH-TTP○Sho Miyamoto, Atsushi Wachi, Aoba Kanesaka, Hiroyuki Nishikawa
Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

【abstract】 Solid state properties of the non-centrosymmetric crystals have attracted much attention both for inorganic and organic materials. We have also been investigating molecular-based chiral conductors with the non-centrosymmetric structures, and already reported the structures and electrical and magnetic properties of the radical salts of (S,S)-DM-MeDH-TTP [(S,S)-2-isopropylidene-5-(4,5-dimethyl-1,3-dithiolane-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathia-pentalene]. The temperature dependence of resistivity of the AsF₆ and PF₆ salts under ambient pressure was semiconductive, and the magnetic properties were interpreted by the 1D antiferromagnetic chain model. The result of intermolecular interaction and magnetic susceptibility suggested the charge ordered insulating phase at ambient pressure. In order to obtain further information about the insulating state of the (S,S)-DM-MeDH-TTP salts, we performed precise structure analysis by using synchrotron radiation. In this presentation, we will report the results of the structural analyses in addition to that for the neutral donor molecule.

【序論】 近年、反転対称中心を持たない結晶構造を有する伝導体が無機、有機物質ともに報告され、その固体物性に興味もたれている。我々も分子性導体に不斉中心を導入したキラルドナーを用いて、対称心を持たない結晶構造を誘起したキラル伝導体の開発を行っている。当研究室で開発した縮小 π 電子系ドナー MeDH-TTP に不斉中心を導入した (S,S)-DM-MeDH-TTP (図 1) を開発し、そのラジカル塩の物性について報告してきた。AsF₆ 塩、PF₆ 塩の常圧での電気伝導度は半導体的であり [1]、磁化率は図 2(a) に示すように、一次元反強磁性鎖モデルである Bonner-Fisher と

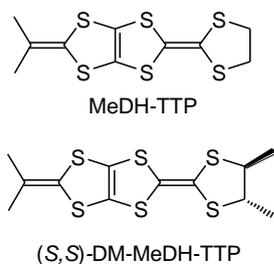


図 1. MeDH-TTP (上)
(S,S)-DM-MeDH-TTP (下)

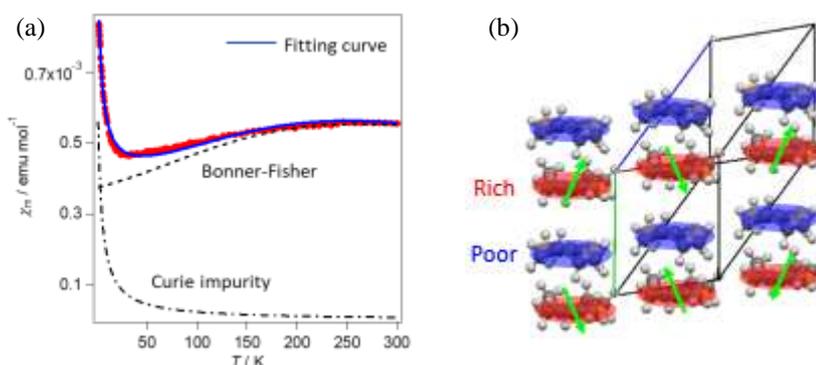


図 2. (a) [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ の磁化率 (b) 電荷秩序状態

常磁性不純物によるキュリーワイスの和で fitting できた[2]。この結果と分子間相互作用から常圧における絶縁相は、 a 軸方向に電荷が整列した電荷秩序絶縁体であることが示唆された (図. 2(b))。電荷秩序について構造的な知見を得るため、(S,S)-DM-MeDH-TTP の中性結晶および放射光による AsF₆ 塩の結晶構造解析を室温および低温で行ったので報告する。

【結果と考察】(S,S)-DM-MeDH-TTP の結晶構造解析の結果を図. 3 に示す。晶系は Triclinic, 空間群は $P1$ であった。独立な 2 分子が存在していた。格子定数は、 $a = 8.2576(10)$, $b = 9.8106(11)$, $c = 10.0014(11)$ Å, $\alpha = 107.7110(12)$, $\beta = 102.1780(10)$, $\gamma = 92.6470(14)$ °, $V = 749.182$ Å³, $Z = 1$, $R = 0.1630$, $R_w = 0.3403$ であった。(S,S)-DM-MeDH-TTP は中央の TTP 環の硫黄原子で折れ曲がった構造を取っていた (2 面角 : 16.7°, 19.9°)。TTP 環とジチオラン環を繋ぐ二重結合 (C5-C6) の結合距離は 1.298 および 1.346 Å であった。

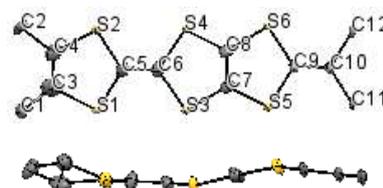


図 3. (S,S)-DM-MeDH-TTP の分子構造

放射光を用いた[(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ の格子定数の温度依存性を図. 4 に示す。 a , b , c 軸ともに室温から 33 K まで単調に減少しており、相転移を示唆する異常は観測されなかった。また、各温度での回折写真に超格子反射は見られなかった。図. 2(b)に示す電荷秩序構造の場合、格子定数は変化せず超格子反射は現れないので、実験結果と整合している。300 K での構造解析の結果を図. 5 に示す。晶系は Triclinic, 空間群は $P1$ で、格子定数は、 $a = 7.7940(2)$, $b = 7.9503(2)$, $c = 15.0837(7)$ Å, $\alpha = 98.876(2)$, $\beta = 97.046(2)$, $\gamma = 111.706(2)$ °, $V = 841.38(5)$ Å³, $Z = 1$, $R = 0.0433$, $R_w = 0.1203$, Flack Parameter = 0.15 であった。単位格子中に独立な 2 分子が存在し、それぞれの炭素-炭素二重結合の値は、1.368 Å および 1.335 Å であり、一方の結合長は中性分子の対応する結合の結合長と対応していた。このことから、[(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ は 300 K において既に電荷の不均化が生じていると考えられる。

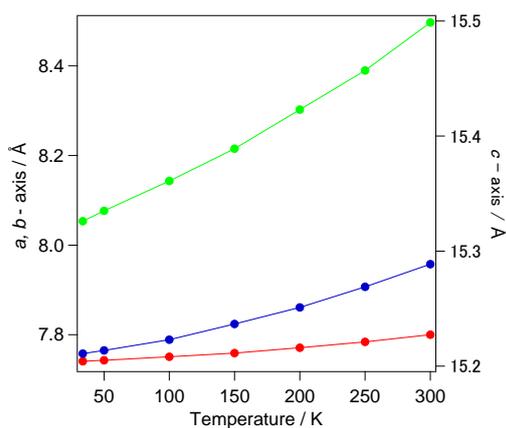


図 4. [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ の格子定数の温度依存性

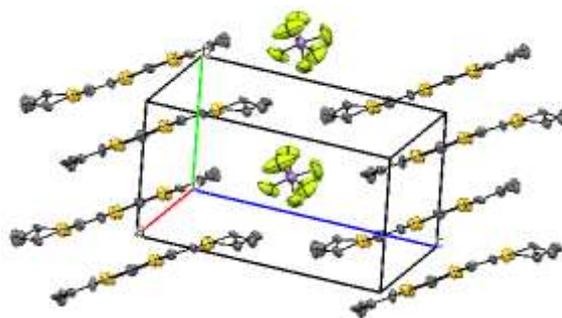


図 5. [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ の結晶構造 (300 K)

【参考文献】

- [1] T.Watanabe et al., 日本化学会 第 93 春季年会 2PC-045
 [2] S.Miyamoto et al., 日本化学会 第 97 春季年会 1PA-031