

(S,S)-および(±)-DM-MeDH-TTP のラジカル塩の電子状態¹ 茨城大院理工, ² 筑波大院数物○宮本 尚¹, 金坂 青葉¹, 志賀 拓也², 大塩 寛紀², 西川 浩之¹**Electronic states of radical salts of (S,S)- and (±)-DM-MeDH-TTP**○Sho Miyamoto¹, Aoba Kanesaka¹, Takuya Shiga², Hiroki Oshio², Hiroyuki Nishikawa¹¹ Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University² Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【abstract】 Non-centrosymmetric crystal structures have offered unique solid-state properties. We have also been investigating molecular conductors composed of a chiral organic electron donor, (S,S)-DM-MeDH-TTP, in order to induce non-centrosymmetric crystal structures. We have already reported the crystal structures, electrical properties, and magnetic properties of its radical salts. In addition, we have reported the synthesis of a racemic derivative, (±)-DM-MeDH-TTP, crystal structures and electrical properties of its radical salts. The resistivity of the AsF₆ and PF₆ salts of both donors under ambient pressure showed semiconductive temperature dependence. The magnetic susceptibility and calculated intermolecular interaction of the chiral salts suggested the charge ordered insulating phase at ambient pressure. In this presentation, we will report the results of the structural analysis of the AsF₆ salts of chiral donor under room temperature, 100 K and 46 K, and magnetic susceptibility of the radical salts of racemic donor.

【序論】 分子性導体において、対称心がない結晶構造に基づく物性を新たに探索するため、我々は縮小 π 電子系ドナーに不斉を導入したキラルドナー(S,S)-DM-MeDH-TTP (Fig. 1(a))を合成し、PF₆ 塩および AsF₆ 塩の結晶構造と物性について報告してきた[1]。AsF₆ 塩、PF₆ 塩の結晶構造は対称心がなく、晶系と空間群は triclinic, *P1* であった。電気伝導性は常圧では半導体的で、約 2 GPa 以上の圧力下で金属的へと変化した。磁化率の温度依存性と分子間相互作用から、常圧における絶縁相は、カラム間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。キラリティの効果을明らかにするため、ラセミドナー(±)-DM-MeDH-TTP (Fig. 1(b))の合成を行った。ラセミ塩の結晶構造は、晶系および空間群は triclinic, *P-1* で、常圧での電気伝導性は半導体的であった[2]。キラル塩の絶縁相について詳細な知見を得るため、AsF₆ 塩の放射光による精密な結晶構造解析を行うとともに、ラセミ塩の磁化率測定を行った。

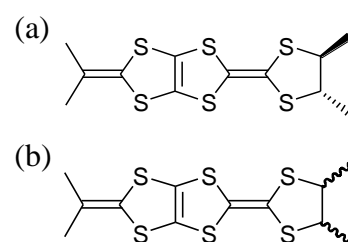


Fig. 1. (a) (S,S)-DM-MeDH-TTP,
(b) (±)-DM-MeDH-TTP.

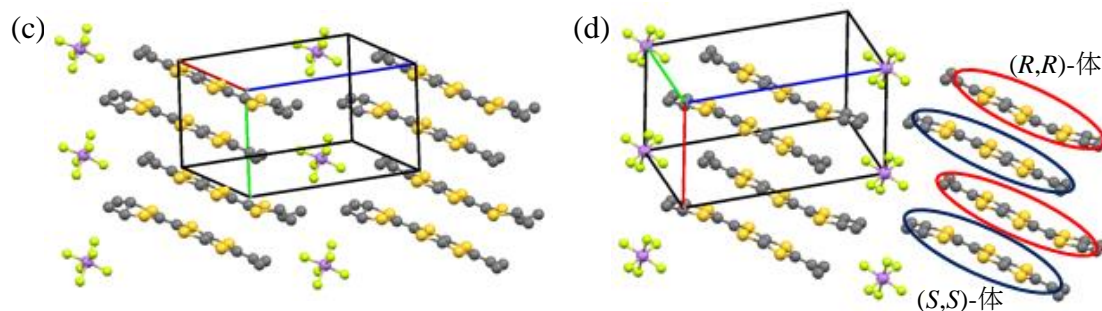


Fig. 2. (c) [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆, (d) [(±)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆.

【方法】放射光による X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究所(KEK) BL8A にてイメージングプレート回折計を用いて行った。サンプル温度の調節は、He ガス吹付により行った。波長校正は、標準物質 CeO₂により行った。

【結果と考察】放射光を用いて[(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆の精密構造解析を 46 K、100 K、および室温で行った。46K および 100K の結晶構造は室温と同じで、晶系は Triclinic、空間群は P1 であった。格子定数を Table 1 にまとめた。すべての温度において、単位格子中に独立 2 分子(A, B)が存在し、ドナー分子の電荷を反映する C5-C6 間の二重結合の結合長は、室温 : A = 1.320 Å, B = 1.385 Å ; 100 K : A = 1.365 Å, B = 1.399 Å ; 46 K : A = 1.381 Å, B = 1.391 Å であった。電荷秩序状態の場合、一般的に、電荷の不均化は低温になるに伴い大きくなるため、2 分子の結合長の差は大きくなる。しかしながら、今回は、結合長の差は小さくなっており、不均化が緩和されるという結果が得られた。当日は、ラセミ塩の磁気的性質についてもあわせて報告する予定である。

Table 1. Lattice constants of [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ at room temperature, 100 K and 46 K.

Temperature	300 K	100 K	46 K
<i>a</i> / Å	7.7922(15)	7.7564(11)	7.7451(12)
<i>b</i> / Å	7.9524(14)	7.7981(12)	7.7423(16)
<i>c</i> / Å	15.091(3)	15.042(2)	14.929(3)
<i>α</i> / °	98.898(6)	98.384(4)	97.876(7)
<i>β</i> / °	97.022(5)	97.558(5)	98.064(6)
<i>γ</i> / °	111.722(5)	111.732(4)	111.730(6)
<i>V</i> / Å ³	841.7(3)	818.9(2)	805.8(3)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>R</i>	0.0606	0.0588	0.0597
<i>R_w</i>	0.1751	0.2045	0.2088

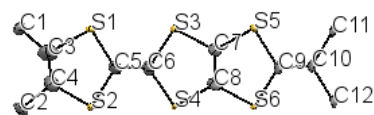


Fig. 3. Molecular structure of (S,S)-DM-MeDH-TTP.

【参考文献】

- [1] T. Watanabe *et al.*, 日本化学会 第 93 春季年会 2PC-045, S. Miyamoto *et al.*, 日本化学会 第 97 春季年会 1PA-031
 [2] S. Miyamoto *et al.*, 日本化学会 第 98 春季年会 1PB-005