

## 水素結合ネットワークを有する CnDT-EDO-TTF ドナー分子の合成と電荷移動錯体の構造及び物性

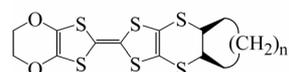
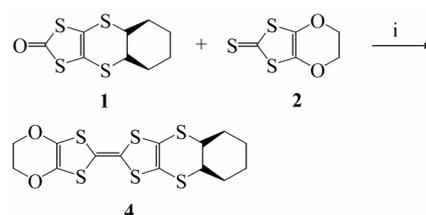
(東大物性研・東邦大理) ○鈴木秀明、山下和樹、須藤幸、前島倫子、木村伸也  
森初果、森山広思、西尾豊、梶田晃示

本研究では、比較的強い分子間相互作用を与える水素結合を利用して分子配列を制御したうえで、さらに立体障害を用いて分子間距離を変化させて分子間相互作用を調節し、系統的に電子状態のコントロールを行うことを目指している。今回は分子間に水素結合を構築し、かつその相互作用の大きさを変化させるために、エチレンジオキシ基とシクロアルキレン基を導入した一連のドナー CnDT-EDO-TTF ((cis-1,2-cycloalkylenedithio) ethylenedioxytetrathiafulvalene) を合成した。その結果、同じドナー配列を持ちながら立体障害となるシクロアルキレン基を五員環から八員環まで変えた時、固体の電子状態がどのように変化するかを調べた。

ドナー合成では、まずケトン体 **1** とチオン体 **2** のクロスカップリングを行い、目的物 **4** の分離精製を CS<sub>2</sub> 溶媒のシリカゲルカラムを用いて行った。**3**、**5**、**6** も同様の方法で合成した(Scheme 1)。

**3**–**6** の PF<sub>6</sub> 塩の単結晶は、ドナーごとに異なる溶媒を用いることにより、定電流電解結晶成長法で得られた。5、6 員環塩の組成比は 2:1(ドナー : アニオン)で、7、8 員環塩のは、不定比の 2:0.81 および 2:0.73 であることが EDX、X 線結晶構造解析より明らかとなった。

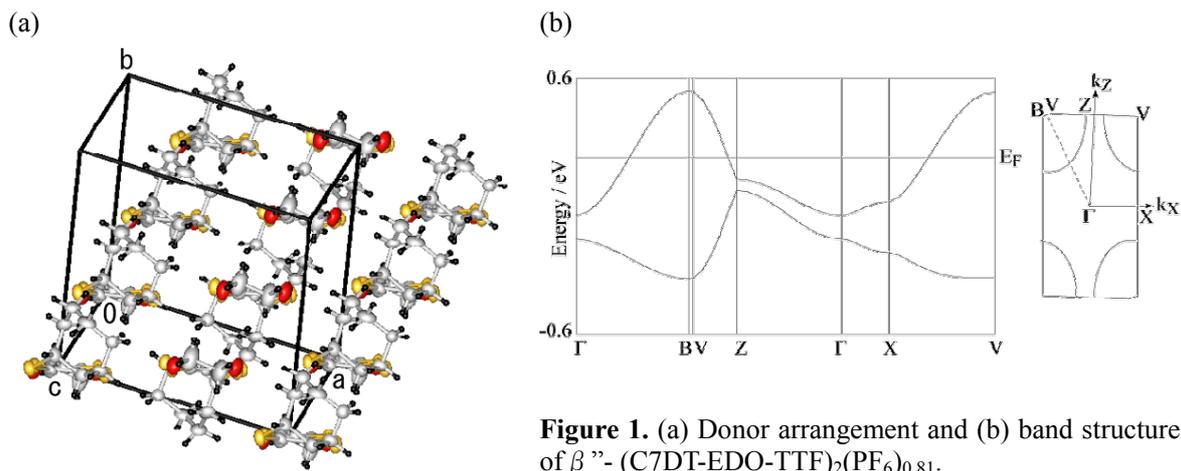
5–8 員環 PF<sub>6</sub> 塩の単結晶の X 線結晶構造解析を行ったところ、すべて三斜晶系で P1 に属しており、層内でのドナー配列は立体障害の大きさに関わらず、全て β”型である(Figure 1)。ドナーのシクロアルキレン基は 5 員環で封筒型、6 員環でいす型、7 員環でねじれいす型、8 員環で舟いす型と、それぞれエネルギー的に最も安定な配座をとる。60° の積層方向 (c 軸) の面間距離は立体障害が大きくなるに伴い 3.56 Å (5 員環塩) から 3.74 Å (8 員環塩) へ系統的に大きくなることが分った。しかしながら計算されたバンド幅は 60° 方向の面間距離の増加とは相関をもたず、6 → 7 → 5 → 8 員環塩の順に増大した (Table 1)。これは β”型ドナー配列においては 60° ばかりでなく、0° (a 軸) および 30° 方向の相互作用がバンドに寄与するためと考えられる。



**3** : (n=3) CpDT-EDO-TTF <37.5%>  
**4** : (n=4) ChDT-EDO-TTF <34.6%>  
**5** : (n=5) ChpDT-EDO-TTF <34.2%>  
**6** : (n=6) CoDT-EDO-TTF <29.1%>

Reagents and conditions: *i* = (EtO)<sub>3</sub>P, 100°C, 2h

**Scheme 1.** Syntheses of CnDT-EDO-TTF.



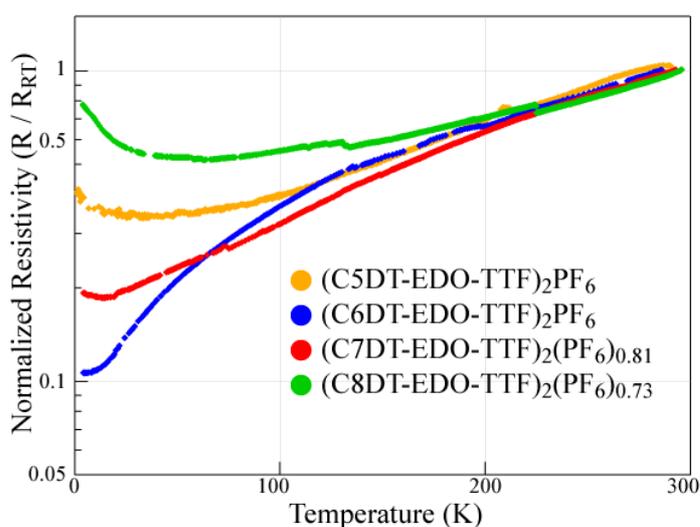
**Figure 1.** (a) Donor arrangement and (b) band structure of  $\beta''$ -(C7DT-EDO-TTF) $_2$ (PF $_6$ ) $_{0.81}$ .

結晶構造と電子構造の相関を調べるため、一連の錯体の伝導性を比較した。Figure 2 に示すように 5–8 員環塩はすべて低温まで金属的挙動を示すが、特に 6 員環塩では上に凸型の温度依存性を持ち、室温からの抵抗率の減少が最も大きい。さらに 7 → 5

**Table 1.** Intermolecular distance and bandwidth of  $\beta''$ -D $_2$ (PF $_6$ ) $_x$  (D = 3, 4 (x=1), 5 (x = 0.81), and 6 (x = 0.73)).

$\beta''$ -D $_2$ PF $_6$	Intermolecular distance (60° direction)	Bandwidth
D = 3	d = 3.56 Å	0.91 eV
D = 4	d = 3.60 Å	0.84 eV
D = 5	d = 3.66 Å	0.88 eV
D = 6	d = 3.74 Å	0.93 eV

→ 8 員環塩とバンド幅が増大すると抵抗の減少は小さくなり、化学圧を印加したような振る舞いがみられた。このように 6 員環のバンド幅が小さく抵抗減少も大きいという振る舞いは PF $_6$  塩ばかりでなく、AsF $_6$  塩にもみられ、この CnDT-EDO-TTF 塩に共通の性質と考えられる。今後さらにバンド幅を減少させる物質設計と行う予定である。



**Figure 2.** Temperature dependences of electrical resistivities for (CnDT-EDO-TTF) $_2$ (PF $_6$ ) $_x$ .

当日はこれら一連の錯体に加え、 $\beta'$ -(C5DT-EDO-TTF) $_2$ PF $_6$  や(C6DT-EDO-TTF)FeBr $_4$ についても報告する予定である。