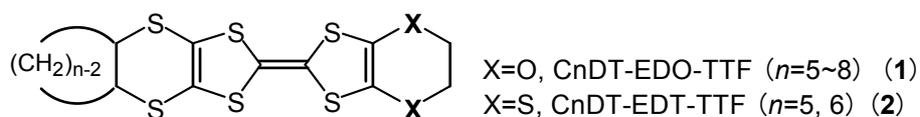


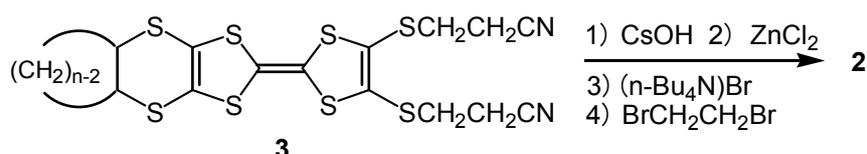
## 立体障害を導入した BEDT-TTF 誘導体 CnDT-EDT-TTF 塩の合成と物性

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

【序】有機伝導体において、比較的強い分子間相互作用を利用することにより、分子配列および分子間距離をコントロールして、系統的に物性を制御することを目指している。本研究室では水素結合による結晶構造の制御に着目し、エチレンジオキシ基、シクロヘキシレン基を有するドナー分子 CnDT-EDO-TTF を設計、合成した。このドナー分子から得られた電荷移動錯体のほとんどが、ドナー分子間に水素結合ネットワークを有し、低温まで金属的挙動を示すことを報告した。<sup>1)</sup> そこで今回、CnDT-EDO-TTF が有する水素結合由来の分子間相互作用を弱めて金属的安定性を抑えるため、エチレンジオキシ基をエチレンジチオ基に置き換えた新規ドナー分子 CnDT-EDT-TTF ( $n=5,6$ ) の合成と電荷移動錯体の物性、構造についての検討を行った。



【実験】ドナー分子はクロスカップリング反応の後、シアノエチル体 **2** を脱保護し亜鉛錯体にしたのち、エチレンジチオ基を導入することにより得られた。電荷移動錯体は定電流電解結晶成長法によって作製した。



【結果及び考察】新規ドナー (**2**) の CV を測定したところ、(**1**) より酸化電位は高く、 $\Delta E$  の値共 ET と同程度であり、(**2**) は ET に立体障害を導入した電子構造をもつことがわかる。(**2**) のうち、 $n=5$  ( $\text{C}_5\text{DT-EDT-TTF}$ ) の電荷移動錯体を作製したところ  $\text{TaF}_6$ ,  $\text{PF}_6$  塩が得られた。室温伝導度はそれぞれ  $1.0, 0.12 \text{ S cm}^{-1}$  で、半導体的挙動を示した。(図1左) X 線構造解析により、 $\text{PF}_6$  塩は  $\beta''\text{-(C}_5\text{DT-EDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ ,  $\text{TaF}_6$  塩は電解中アニオンが二量化した  $\beta_{42 \times 2}\text{-(C}_5\text{DT-EDT-TTF)}_4\text{Ta}_2\text{F}_{11}$  であることがわかった。構造解析から得られたデータをもとに  $(\text{C}_5\text{DT-EDT-TTF)}_2\text{PF}_6$  のドナー間相互作用を見積もったところ、 $a_1=1.17$ ,  $a_2=20.1$ ,  $c_1=8.60$ ,  $c_2=1.96$ ,  $c_3=9.22 (\times 10^3)$  となり、 $a$  方向に強く二量化していることがわかった。バンド計算では擬 1 次元的なフェルミ面が描かれるが、強い二量

化のため半導体化したと考えられる。(図 2) また(2)の  $n=6$  ( $C_6DT\text{-}EDT\text{-}TTF$ )では,  $Au(CN)_2$ ,  $I_3$ ,  $TaF_6$ ,  $GaCl_4$  塩は半導体的挙動を示したが,  $PF_6$ ,  $ClO_4$ ,  $BF_4$  塩は室温からなだらかに抵抗が減少し, 低温で金属-絶縁体転移を起こす.(図 1 右) このように, (1)のエチレンジオキシ基を(2)のエチレンジチオ基に変えたところ水素結合由来のドナー分子間相互作用が弱められ, 金属的安定性が抑えられたと考えられる.

表 1. CV 測定結果

compound	$E_1 / V$	$E_2 / V$	$\Delta E / V$
$C_6DT\text{-}EDT\text{-}TTF$ (2)	0.54	0.85	0.31
$CnDT\text{-}EDO\text{-}TTF$ (1)	0.48	0.80	0.32
ET	0.52	0.82	0.30

( $0.1\text{molL}^{-1}$   $Bu_4NClO_4$  in PhCN, Pt electrode,  $25^\circ\text{C}$ , scan rate  $100\text{mVs}^{-1}$ , V vs. SCE)

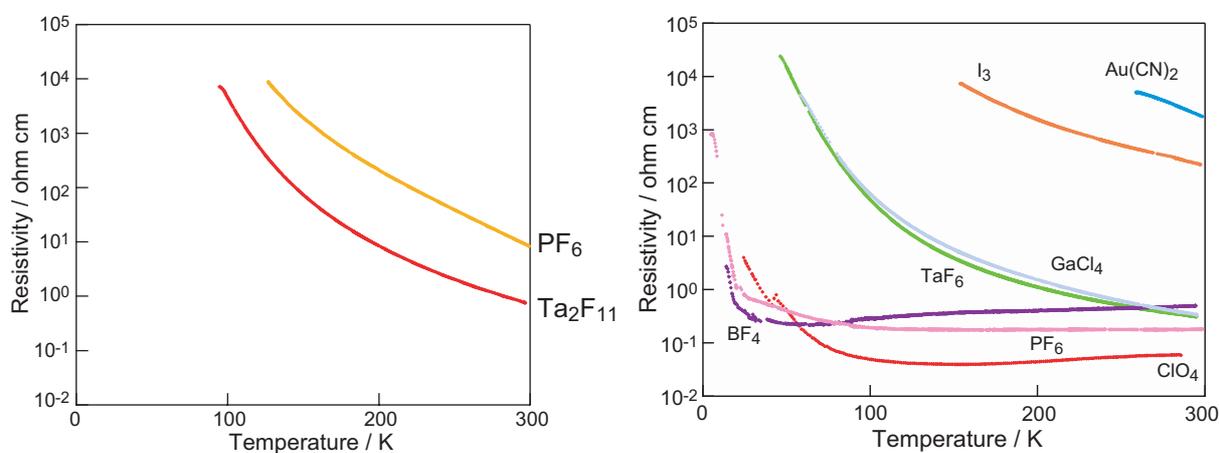


図 1.  $C_5DT\text{-}EDT\text{-}TTF$  塩 (左) と  $C_6DT\text{-}EDT\text{-}TTF$  塩 (右) の抵抗率の温度依存性.

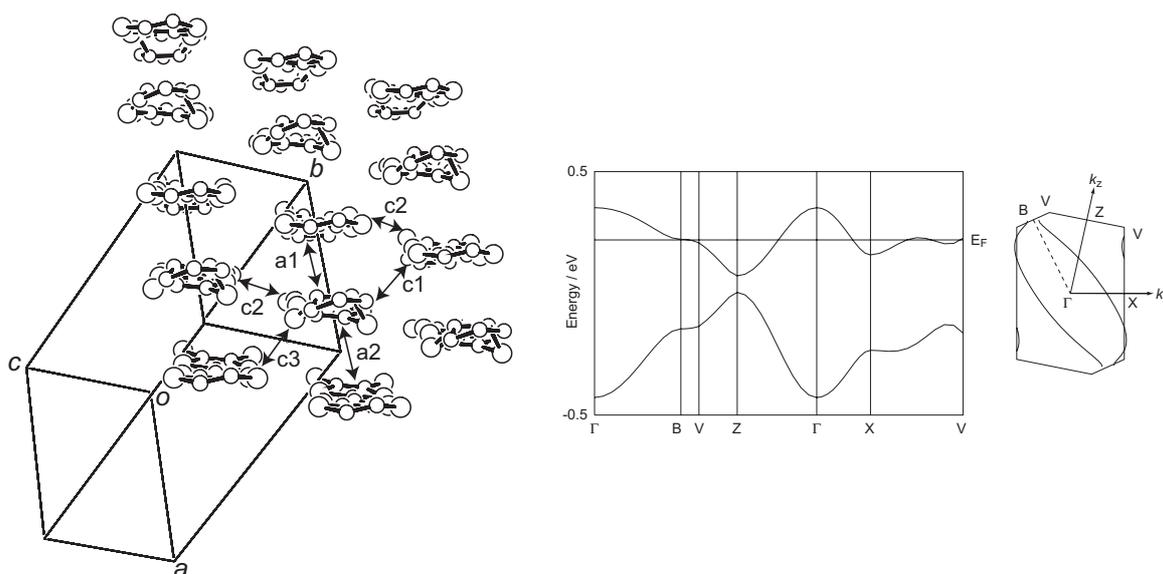


図 2. ( $C_5DT\text{-}EDT\text{-}TTF$ ) $_2PF_6$  の結晶構造及びバンド構造.