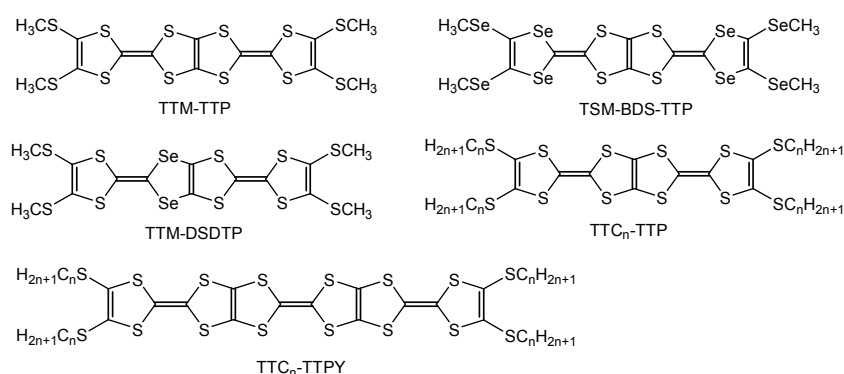


セレン原子を導入した TTP 系伝導体の

合成及びその構造

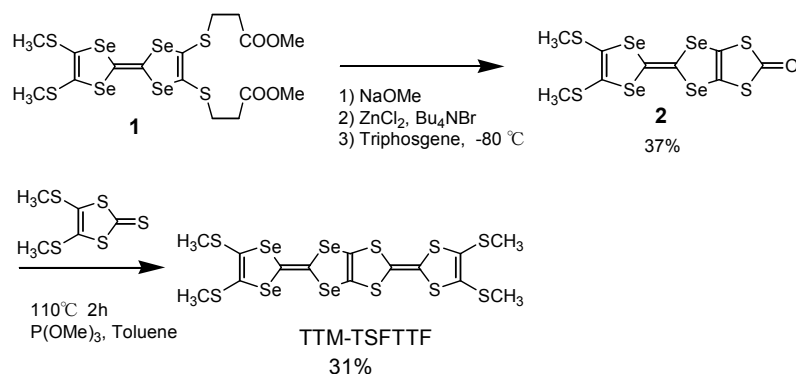
(東工大院理工・東大物性研・京大院工・広島大院工) ○芦沢実・野田文平・
 坏あかね・森健彦・木村伸也・御崎洋二・田中一義・瀧宮和男・大坪徹夫

【序】我々はこれまでに TTF 骨格を背中合わせに 2 分子縮合した TTP 系有機伝導体の開発を行ってきた。このうちドナー分子である TTM-TTP は、 $(\text{TTM-TTP})\text{I}_3$ および $(\text{TTM-TTP})(\text{I}_3)_{5/3}$ 等の室温から金属的な電気伝導挙動を示す錯体を与える[1]。これらの錯体はそれぞれ 160 K、25 K 付近から電気抵抗の上昇を示し半導体に転移する。



そこで TTM-TTP 分子中の硫黄原子をセレン原子で置換することで伝導シートを多次元化し、金属相を安定化することを目的としてセレン原子を導入したいくつかの TTM-TTP 系ドナー分子の合成を行った[2]。この中でも TTP (テトラチアペンタレン) 骨格内にセレン原子を導入したドナー分子、さらに TSF 骨格と TTF 骨格を併せ持つハイブリッドタイプ (TSFTTF) のドナー分子を合成した。電解結晶成長法によりこれらのドナー分子を用いたいくつかの錯体が得られ、その構造及び物性について検討したので報告する。

【結果と考察】ドナー分子に対してセレン原子を導入する為に、二セレン化炭素を用いる直接的な方法を選択した。TTC_n-TTPY に対するセレン原子の導入も同様に行った。TTM-TSFTTF の合成経路を Scheme 1 に示す。保護基としてメトキシカルボニルエチル基を有する **1** を合成したのち、これを脱保護し、亜鉛錯体を経由して triphosgene と反応させケトン体 **2** を得た。このケトン体 **2** をクロスカップリングさせることによって、目的とする TTM-TSFTTF を得た。酸化還元電位の測定からは TTM-TTP と比較してドナー性は向上した。

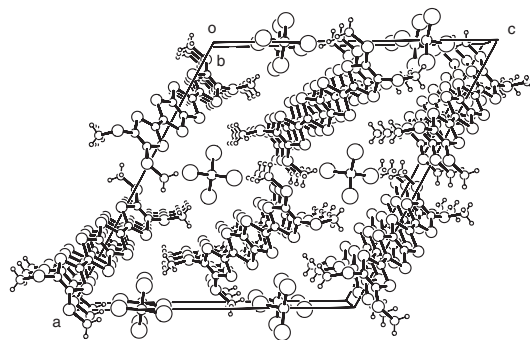
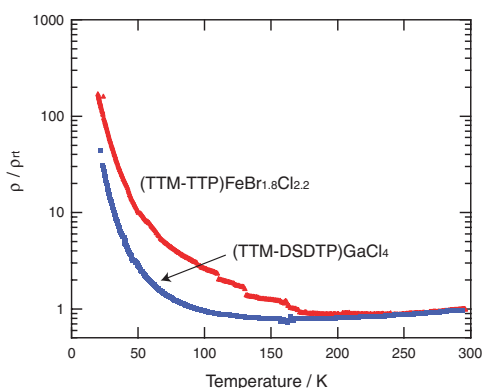


Scheme 1

これらのドナー分子を用いて電解結晶成長を行った結果、いくつかの錯体を得た。このうち 1:1 組成の(TTM-DSDTP)I₃と(TTM-DSDTP)GaCl₄についてはX線構造解析に成功した。(TTM-DSDTP)I₃については硫黄体である(TTM-TTP)I₃とは異なり、ドナー分子が三量体を形成する交互積層型の結晶構造であることがわかり、半導体的な電気伝導を示した ($\sigma_{\text{rt}} = 2.3 \text{ Scm}^{-1}$, $E_{\text{a}} = 0.1 \text{ eV}$)。これに対して (TTM-DSDTP)GaCl₄ は硫黄体の (TTM-TTP)FeBr_{1.2}Cl_{2.2} と同型構造 (下図) で、ドナー分子はユニフォームなカラムを形成する[3]。室温電気伝導度は 180 Scm^{-1} であり 1:1 組成でありながら室温から金属的な挙動を示し、60 K 付近から電気抵抗は上昇する (下図)。同様の金属的な挙動を示す (TTM-TTP)FeBr_{1.8}Cl_{2.2} と比べてもより低温側まで金属相の安定化がみられた。

また(TTM-DSDTP)GaCl₄の熱起電力の測定を行った結果、電気伝導と一致する金属的な挙動がみられた。この他に、セレン原子を導入した同様の TTM-TTP 誘導体 (TSM-BDS-TTP) の錯体についても測定を行い検討した。

さらに、単一成分有機伝導体として TTF 分子を背中合わせに 3 分子縮合した TTC_n-TPPY に対して、同様のセレン原子導入を試みたので合わせて報告する。



Conducting property and crystal structure of (TTM-DSDTP)GaCl₄

[1] T. Mori et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 661(1994).

[2] M. Ashizawa et al, *Synth. Met.*, **135-136**, 627(2003).

[3] M. Katsuhara et al. *Chem. Mater.* **12**, 3186(2000).