

セレン含有ドナーからなる TTP 系伝導体の構造と物性

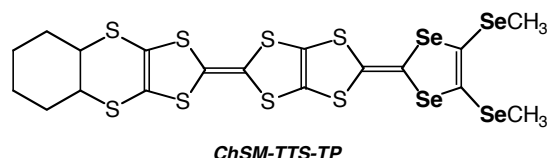
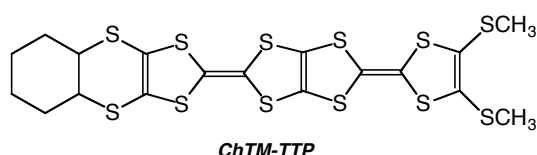
(東工大院理工・姫工大院理・京大院工・広大院工)

○ 坪(佐藤)あかね・芦沢 実・森 健彦・坪 広樹・山田順一・中辻慎一・御崎洋二・田中一義・瀧宮和男・大坪徹夫

[はじめに]

TTP を中心骨格とするドナーのうち、分子片側末端にシクロヘキサン環を有する ChTM-TTP は、これまでに、 AuBr_2^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, GaCl_4^- , ReO_4^- との塩が報告されている。このうち、 $(\text{ChTM-TTP})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ は $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 塩類似の擬一次元伝導体であり、120 K で金属絶縁体転移をおこし、その後 40 K 付近で磁氣的秩序を生じることが分かっている[ref. 1-3]。また、 AuBr_2^- 塩, GaCl_4^- 塩も 38 K, 32 K という、かなり高温で反強磁性転移を起こす [ref.4]。

そこで、本研究では、伝導パス形成に役割を演じている ChTM-TTP の骨格にセレンを導入した ChSM-TS-TTP の錯体を作成し、より強力な分子間相互作用が生まれることを予想し、セレン導入の効果が構造と物性にいかに反映されるかを探索した。



[実験と結果]

ChSM-TS-TTP と AuBr_2^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, FeCl_4^- のテトラブチルアンモニウム塩と THF 中、40~50°C で数日間一定電流を流すことにより、目的の錯体を得た。得られた錯体は、自動四軸型 X 線回折計あるいは CCD により構造データを収集した。データの解析は直接法で行い、Full Matrix 最少二乗法により精密化した。

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 塩ならびに FeCl_4^- 塩はともに、相当する ChTM-TTP 塩と同形構造をとることがわかった。 AuBr_2^- 塩は結晶性が良くないため、現在のところ、結晶構造は明らかにされていない。

Table 1. 結晶学データ

	(ChSM-TS-TTP) ₂ Au(CN) ₂	(ChSM-TS-TTP) ₂ FeCl ₄
System	Triclinic	Triclinic
S. G.	P-1	P-1
<i>a</i> / Å	9.836(1)	9.890(3)
<i>b</i> / Å	17.312(2)	17.08(1)
<i>c</i> / Å	9.002(1)	9.673(3)
∠ / °	98.944(2)	91.656(7)
∠ / °	116.341(9)	118.441(2)
∠ / °	73.511(9)	94.58(1)
<i>V</i> / Å ³	1316.4(3)	1428(1)
<i>Z</i>	1	1
<i>R</i> / <i>R</i> _w	0.104 / 0.105	0.140 / 0.150
Temperature	30 °C	35 °C

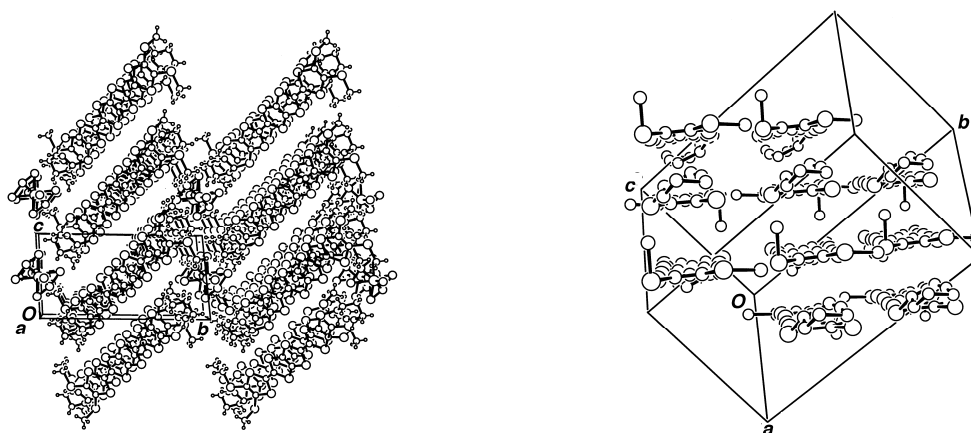


Figure. (ChSM-TS-TTP)₂FeCl₄ の結晶構造

電気伝導度の測定ならびに、磁化率の測定結果については、当日報告する。

[参照論文]

1. M. Ashizawa, et al., *Chem. Lett.*, **1998**, 649.
2. M. Ashizawa, et al., *Synth Met.*, **102**, 1603 (1999).
3. M. Ashizawa, et al., Master's thesis of Tokyo Institute of Technology (1998).
4. T. Kawamoto, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 435 (2002).