

3P015 立体障害を導入した新規含窒素有機伝導体の合成とその伝導度および構造

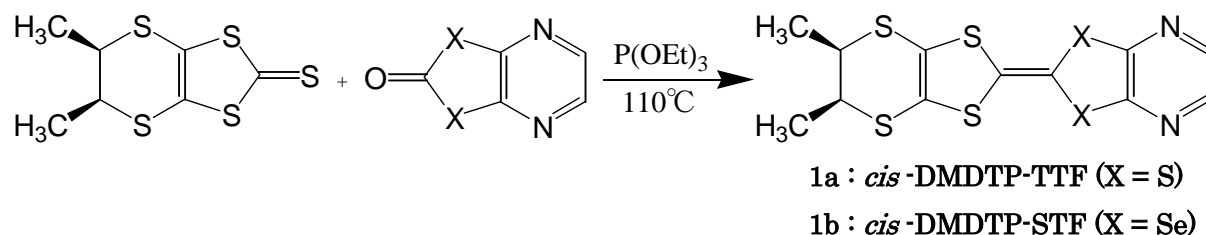
(東大物性研¹・JST,CREST²・東邦大院理³) ○市川 俊¹, 木村伸也^{1,2}, 前島倫子³, 森 初果^{1,2}, 森山広思³

[序論]

含窒素有機ドナーは CH \cdots N や S \cdots N 等の比較的強い相互作用をもち、固体中で特異な分子配列をもたらす可能性を有しているのも特に興味深い。また、ドナー分子に立体障害官能基を導入することで得られる化学的負圧効果を利用して結晶構造とバンド幅の制御が可能であると思われる。本研究では、立体障害官能基としてシスの位置関係にある二つのメチル基を、また窒素源としてピラジン環を含むドナー、*cis*-DMDTP-TTF (**1a**) 及び *cis*-DMDTP-STF (**1b**) を合成した。そしてこれらの新規含窒素有機ドナーを用いて得られた電荷移動錯体の伝導度測定、X線構造解析を行い、固体中の CH \cdots N, S(Se) \cdots N 相互作用の存在及び立体障害官能基の効果と伝導挙動との関係について検討したので報告する。

[実験]

ドナー分子 **1a**, **1b** は、亜リン酸トリエチルを用いたカップリング反応により合成した。



電荷移動錯体は各種支持電解質存在下、定電流電解法によって作製した。また、伝導度測定はカーボンペーストを用い、交流四端子法で行った。

[結果及び考察]

1a については GaCl₄, ReO₄, TaF₆, SbF₆ 塩が得られた。電気抵抗率の温度依存性は 4 種の塩すべてが半導体的挙動を示したが、GaCl₄ 塩では変曲点が 225K と 195K 付近で観測された [図 1(a)]。X線構造解析より、SbF₆ 塩は β”型のドナー配列をもつことが明らかとなった。バンド計算を行ったところ、ドナー間の重なり積分の値は比較的小さいため、バンド幅は狭く、バンド絶縁体であることが示された。

1b からは GaCl₄, ReO₄, AsF₆, ClO₄ 塩が得られた。これらもすべて半導体的挙動を示し、やはり GaCl₄ 塩では変曲点が 170K と 220K 付近で観測された。また、ReO₄ 塩は **1a** の ReO₄ 塩に比べ活性化エネルギーが 1/3 となり、伝導性が向上していることがわかった [図 1(b)]。X線構造解析より GaCl₄ 塩において、非常に珍しい θ¹型のドナー配列をもつことが明らかとなった [図 2(a)]。ドナーのメチル基は一つがアキシアル位、もう一つがエクアトリアル位の配座をもつことがわかった。この塩には CH \cdots N 相互作用 (< 2.75 Å) は見られなかったが、Se \cdots N 相互作用 (3.43 Å) が存在しており、この相互作用が珍しいドナー配列形成の一因になっていると考えられる。また θ型類似の結晶構造をもつものは転移を起こしやすく、変曲点のある伝導挙動に一致している。**1a** の GaCl₄ 塩も類似の結晶構造である可能性が非常に高いと

思われる。バンド計算の結果、 $\theta^{1-}(\text{cis-DMDTP-STF})_3\text{GaCl}_4$ もバンド幅は狭く、一次元的なフェルミ面が与えられた。当日は新たに得られた結果とともに詳細に報告する予定である。

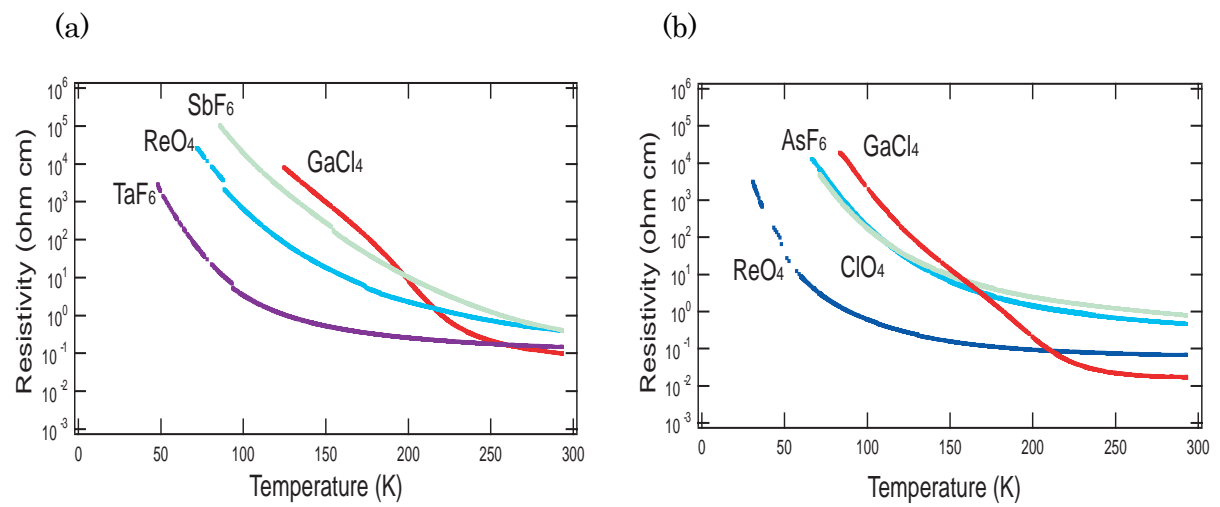


図 1. (a) *cis*-DMDTP-TTF 塩と (b) *cis*-DMDTP-STF 塩の電気抵抗率の温度依存性

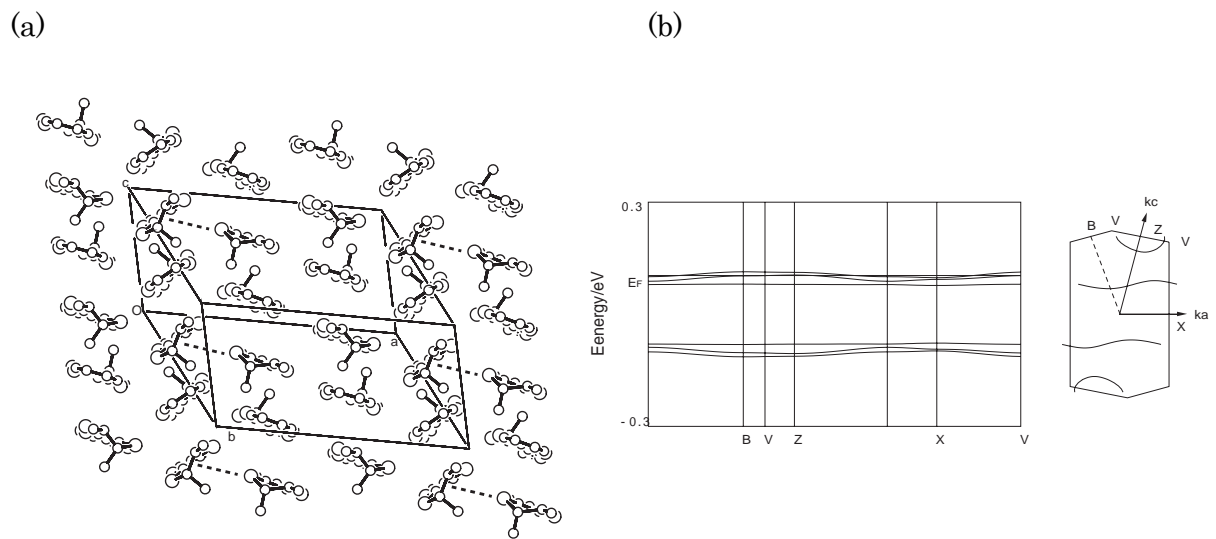


図 2 $\theta^{1-}(\text{cis-DMDTP-STF})_3\text{GaCl}_4$ の (a) 結晶構造(破線は $\text{Se}\cdots\text{N}$ 接触 $< 3.45 \text{ \AA}$), (b) バンド構造とフェルミ面