

(東工大理工¹・京大理工²・広大院工³)坂東 祥匡¹、芦沢 実¹、森 健彦¹、御崎 洋二²、田中 一義²、
瀧宮 和男³、大坪 徹夫³

二つのTTF骨格が縮合したTTP(tetrathiapentalene)の電荷移動錯体は二次元的なネットワークを作り、低温まで金属的な挙動を示しやすいことが知られている。この中でTMET-TTPの電荷移動錯体は θ 型構造をとり、二面角が大きく200 K以上から絶縁体になる塩を作る傾向が強いが、120 K付近まで金属的なものもあり、AsF₆塩のように低温まで金属的なものも知られている(Fig.1)[1,2]。一方、分子間相互作用の増大をねらって硫黄原子をセレン原子に置換したTTPドナーが、主にTTM-TTPのセレン置換体を中心に合成されているが[3]、TMET-TTPに関して外側の1,3-dithiol環をセレン原子に置換した分子がすでに報告されている[4]。本研究ではTTPの内側の1,3-dithiol環にセレン原子を導入したTMET-DSDTPについて報告する(Fig.1)。

合成はTTM-DSDTPと同様に行った[3]。電解結晶成長法により、黒色プレート状のPF₆塩、AsF₆塩、AuI₂塩を得た。これらの塩の格子定数をTable.1 に示す。これらの塩はTMET-TTP錯体と同型の θ 型構造である(Fig.2)。また、単結晶構造解析により決定したPF₆塩とAsF₆塩の組成はほぼ3 : 1であった。

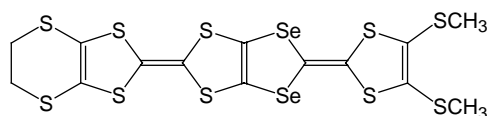
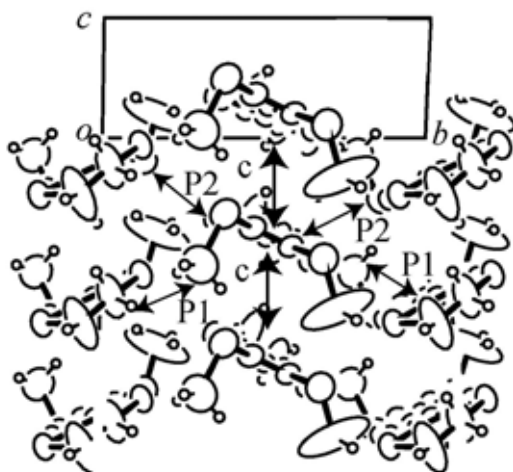


Fig. 1 TMET-DSDTP の構造

Fig. 2 (TMET-DSDTP)₃PF₆の結晶構造Table. 1 (TMET-DSDTP)₃Xの格子定数

	PF ₆	AsF ₆	AuI ₂
Space group	<i>P2</i> ₁ / <i>a</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>a</i>	-
<i>a</i> / Å	40.62(1)	40.70(2)	39.956(9)
<i>b</i> / Å	11.159(3)	11.130(5)	11.145(2)
<i>c</i> / Å	5.011(2)	4.999(2)	5.000(1)
β / °	93.52(3)	93.42(3)	93.71(2)
<i>V</i> / Å ³	2267 (1)	2260(1)	2222.1(8)
<i>Z</i>	4	4	4

Table. 2 (TMET-DSDTP)₃Xの重なり積分($\times 10^{-3}$)

	Sc	S _{P1}	S _{P2}
X = PF ₆	4.10	7.44	8.62
X = AsF ₆	2.98	-3.04	-5.37

電気抵抗率はAsF₆塩とAuI₂塩は室温から半導体的であったのに対して、PF₆塩は200 K付近まで抵抗率が上昇するが、それ以下でほぼ平坦な抵抗率を示し、その後50 K以下で急激に抵抗が上昇した(Fig.3)。AsF₆塩とPF₆塩の二面角はそれぞれ124°、125°であるので、TMET-TTPと同様200 K以上で絶縁化する領域にあるが、PF₆塩での平坦な電気抵抗はこれ以下で特殊な電荷整列状態が実現していることを示唆している。熱起電力においては、200 K付近での異常は見られず、室温から金属的で50 K付近で急激な上昇が見られた(Fig.4)。PF₆塩とAsF₆塩の重なり積分を計算したところ、二面角はほぼ同じであるにもかかわらずPF₆塩の方がかなり大きな重なりを示した (Table.2)。

PF₆塩では50 K以下で新たな抵抗の上昇が見られており、新しい電荷整列相への転移が示唆されるが、 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄で見ついているスピンパイエルズ相との関係も考えられる。

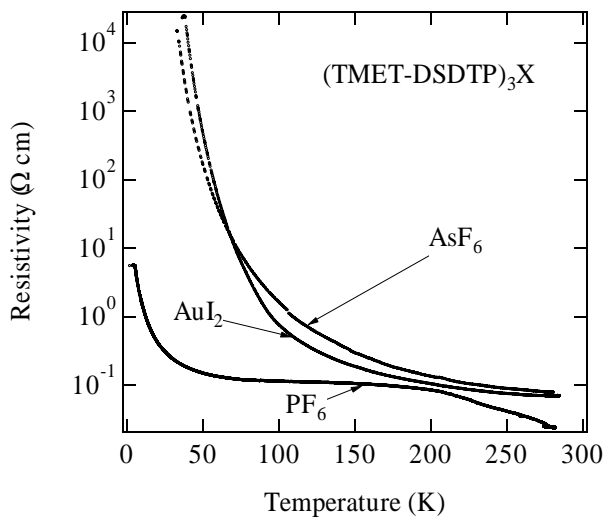


Fig. 3 (TMET-DSDTP)₃Xの電気抵抗率の温度依存性

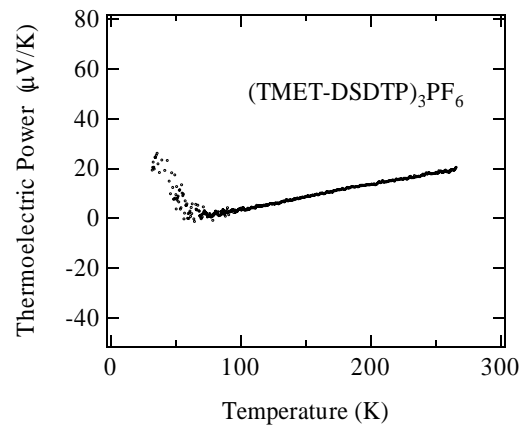


Fig. 4 (TMET-DSDTP)₃PF₆の熱起電力の温度依存性

- [1] T. Mori et. al. *Chem. Lett.* 733 (1993).
- [2] M. Aragaki et.al. *Adv. Mater.* **12**, 983 (2000).
- [3] M. Ashizawa et.al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中.
- [4] M. Ashizawa et.al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 2091 (2003).