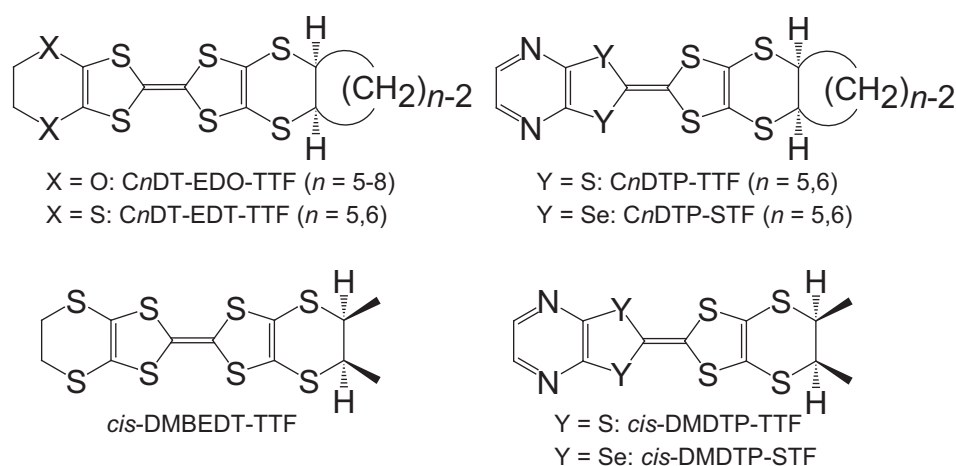


## 4A11 立体障害を導入した新規有機超伝導体とその周辺物質の探索

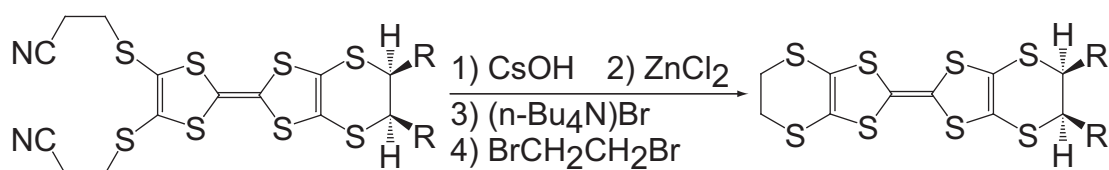
(東大物性研<sup>1</sup>・JST, CREST<sup>2</sup>・東邦大院理<sup>3</sup>・東工大院理工<sup>4</sup>)

木村伸也<sup>1,2</sup>, 鈴木秀明<sup>1,2</sup>, 前島倫子<sup>3</sup>, 市川 俊<sup>1</sup>, 山下和樹<sup>3</sup>, 千葉竜麻<sup>3</sup>  
吉見一慶<sup>1</sup>, 森 初果<sup>1,2</sup>, 山浦淳一<sup>1</sup>, 川本 正<sup>4</sup>, 森 健彦<sup>4</sup>, 西尾 豊<sup>3</sup>,  
梶田晃示<sup>3</sup>, 森山広思<sup>3</sup>

**【序】**有機伝導体の物性は、結晶構造に由来する電子構造によってほぼ決定される。その重要なパラメータとして、on-site クーロン反発 ( $U$ ) とバンド幅 ( $W$ ) が考えられる。本研究は、分子修飾によって  $U/W$  を系統的に変化させることを目的として、シクロアルキレン環とヘテロ環を導入した新規 TTF 系ドナー、 $C_n$ DT-EDO-TTF ( $n = 5-8$ )、 $C_n$ DT-EDT-TTF ( $n = 5,6$ )、 $C_n$ DTP-TTF ( $n = 5,6$ ) を合成し、電荷移動錯体の構造と物性と評価を行った。また、これらの結果をもとに、シクロアルキレン環をジメチル基に置き換えた *cis*-DMBEDT-TTF や *cis*-DMDTP-TTF、セレン原子を導入した  $C_n$ DTP-STF ( $n = 5,6$ )、*cis*-DMDTP-STF についても同様に検討した。本発表では、ドナーの分子構造と、電荷移動錯体の結晶構造および物性との相関について報告する。さらに、一連の研究の中で得られた新規超伝導体、 $\beta$ -(*cis*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> についても詳しく述べる。



**【実験】** $C_n$ DT-EDT-TTF と *cis*-DMBEDT-TTF は、シアノエチル体を脱保護し、ジプロモエタンと反応させてエチレンジチオ基に変換することによって得られた。その他のドナーは、それぞれ対応するケトンのクロスカップリング反応を用いて合成した。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。



【結果と考察】 $C_n$ DT-EDO-TTF 塩の結晶構造は、シクロアルキレン環の大きさを示す  $n$  の値にかかわらず、 $\beta'$ 型のドナー配列を有した。結晶構造を詳細に検討したところ、エチレンジオキシ基由来の水素結合(CH...O)ネットワークが見られ、二次元的な相互作用を形成することが判明した。これを反映して、低温まで金属的挙動を示す塩を多く与えた[1]。一方、エチレンジオキソ類縁体である  $C_n$ DT-EDT-TTF の  $PF_6$  塩は、 $n=5$  の場合は $\beta$ 型、 $n=6$  は $\beta'$ 型構造を有した。エチレンジオキソ基は水素結合ネットワークを形成することができないため、シクロアルキレン環の影響がより顕著に出ているものと考えられる。ピラジン環を導入した  $C_n$ DTP-TTF 塩では、 $n=5$  の場合は  $TaF_6$  塩を除いてダイマー性の $\kappa$ 型塩、 $n=6$  は $\beta'$ 型塩を与えた。 $\kappa$ 塩にはCH...N 接触(< 2.75 Å, 図)が存在すること、バンド幅が狭いため一部の $\beta$ 塩のみが金属的挙動することがこの系の特徴である。また、セレンを導入してバンド幅を増大させることを試みたが、イオウ体

とほぼ同様の結果が得られた。以上のことを総合すると、比較的強いCH...O相互作用が存在しない場合、五員環は六員環よりもダイマー性の強いドナー配列を与える傾向がある。このことは、五員環はドナー平面に平行に、六員環は垂直に伸びていることに起因した、パッキングの要請によるものであると考察される。

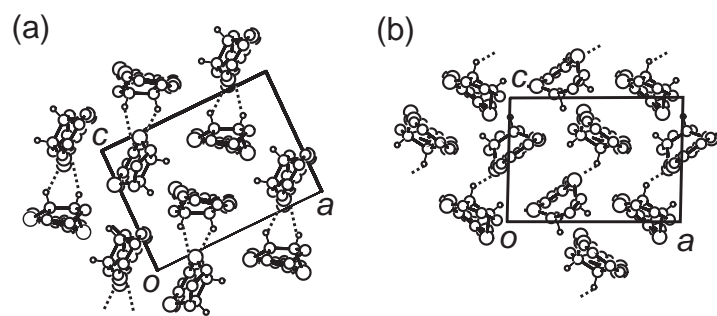


図 (a)  $\kappa$ -(C5DTP-TTF) $_2$ PF $_6$  と (b)  $\kappa$ -(C5DTP-TTF) $_4$ GaCl $_4$  のドナー配列 (点線はCH...N 接触).

さらなるバンド幅と二量化的制御を目的として、シクロアルキレン環をジメチル基に置き換えた *cis*-DMDTP-TTF と *cis*-DMBEDT-TTF についても、電荷移動錯体の結晶構造と物性の検討を行なった。*(cis*-DMDTP-TTF) $_2$ SbF $_6$  は  $\beta'$  型、セレン類縁体からなる *(cis*-DMDTP-TTF) $_3$ GaCl $_4$  は  $\alpha'$  型類似の  $\theta^{21}$  型のドナー配列を有し、両錯体ともにCH...N 接触が存在しないことが判明した[2]。一方、*(cis*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  はダイマー性を有する $\beta$ 型塩であった。この塩は常圧では 90 K で金属-絶縁体転移を起こすが、静水圧を印可することによって絶縁化は抑えられ、4.0 kbar の圧力下、4.3 K (onset) で超伝導転移が観測された[3]。シス型に置換したジメチル基はアキシアル-エカトリアル立位配座を有するため、五員環と六員環の中間で、適度なダイマー性とバンド幅を与えているものと考えられる。そのため、 $\beta$ -(*cis*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  は圧力下で超伝導相が出現したと考えられる。

[1] H. Suzuki et al., Synth. Met. 144 (2004) 89.

[2] 市川俊他、分子構造総合討論会 2004、広島、3P015.

[3] 前島倫子他、分子構造総合討論会 2004、広島、3P017.