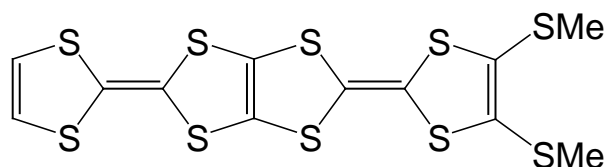


【序】我々はこれまで、二分子の TTF が融合した TTP 系ドナーの開発を行ってきた。TTP 系ドナーは多くの塩が二次元的な伝導シートを形成するため、その大部分が低温まで金属的な伝導挙動を示し、室温伝導度も高い値



BTM-TTP

を示す。また、一般的に  $\pi$ - $\pi$  相互作用や side-by-side 相互作用のため、多くの塩が対イオンのサイズや形状に関係なく  $\pi$  型という同じ分子配列をとる傾向があるという、強い自己凝集能を有するものが多い<sup>[1]</sup>。一方、TTP 自体は  $\pi$  型のドナー配列を生じる傾向にあるのに対し、TTP にシクロヘキサン環を導入した CH-TTP は  $\pi$  型の  $I_3^-$  塩を形成する傾向があることなどから<sup>[2]</sup>、適当な置換基を導入することによって TTP 系導体の分子配列に関する置換基効果を系統的に調べることは、有機導体の分子配列制御を目指す上で重要である。TTP にチオメチル基を導入した BTM-TTP<sup>[3]</sup> 塩についても構造と物性を調べることは、新しい構造の探索という観点からも興味深いものの、これまでに TCNQ 錯体の結晶構造と物性について報告されているのみである<sup>[4]</sup>。そこで今回 BTM-TTP のラジカルカチオン塩を作成し、その構造と物性について検討を行ったので報告する。

【結果と考察】クロロベンゼン中電解法により得られた塩の結晶学データを Table 1 にまとめた。BTM-TTP のドナーとアクセプターの組成比については、いずれも 2 : 1 であった。PF<sub>6</sub> 塩は Fig.1 のような  $\pi$  型配列をとり、TaF<sub>6</sub> 塩も同様の配列であることが明らかとなった。ここで積層内における PF<sub>6</sub> 塩のドナー分子の重なりを a1、a2 と定義すると、ドナー分子の面間距離は a1 が 3.51 Å、a2 が 3.49 Å と、ほぼ同じになっている。分子の重なり様式については、分子の長軸方向に a1 では 1.5 Å、a2 では 1.8 Å スリップしている。また、ドナーのメチル基は 2 つとも分子面に対し同じ向きに折れ曲がっていることが明らかとなった。

SbF<sub>6</sub> 塩は Fig.3 のような  $\pi$  型配列をとり、ドナー分子がユニフォームに積層した構造をして

Table1. Crystallographic Data of BTM-TTP salts

Compound	(BTM-TTP) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(BTM-TTP) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>	(BTM-TTP) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>
Space Group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	7.332(5)	7.241(1)	4.9683(2)
b/Å	7.509(5)	7.507(1)	10.9242(5)
c/Å	19.79(2)	20.085(4)	36.092(1)
$\beta$ /°	86.80(3)	87.857(4)	—
$\gamma$ /°	80.81(3)	80.95(1)	89.920(1)
$\alpha$ /°	62.75(2)	62.366(2)	—
V/Å <sup>3</sup>	956.2(12)	954.4(3)	1958.9(1)
Z	2	2	4
R	0.036	0.107	0.089

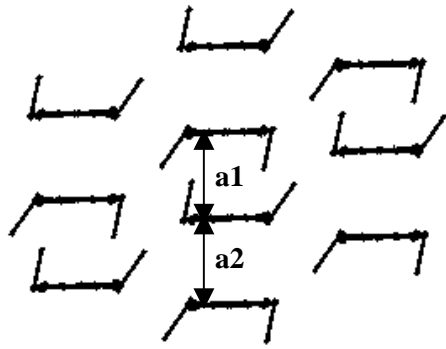


Fig.1 Donor arrangement of  $(\text{BTM-TTP})_2\text{PF}_6$

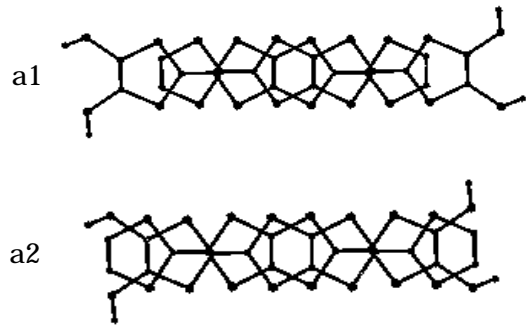


Fig.2 Overlap modes of donor molecules in  $(\text{BTM-TTP})_2\text{PF}_6$

いる。そのドナー分子の重なり様式は、Fig.4 のようになっており、分子の長軸方向に 3.0 、短軸方向に 1.6 スリップしている。分子間の重なりは分子の長軸、短軸方向のスリップ距離に大きく依存する。そのため、分子のスタック内の重なり積分は小さいと考えられる。分子の面間距離は 3.44 、ドナーの二面角は  $130.7^\circ$  であった。

電気伝導度は四端子法により測定した。室温における伝導度は以下の通りである。SbF<sub>6</sub> 塩： $0.8\text{Scm}^{-1}$ 、TaF<sub>6</sub> 塩： $1.6\text{Scm}^{-1}$ 、PF<sub>6</sub> 塩： $22\text{Scm}^{-1}$ 。これらの塩のうち、SbF<sub>6</sub> 塩は室温から半導体的な温度依存性を示した。他の塩の温度依存性ならびにバンド計算の結果についても当日報告する予定である。

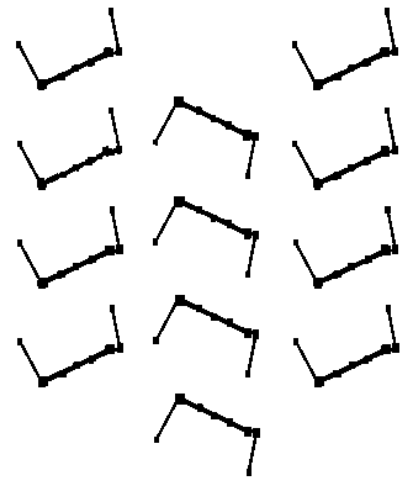


Fig.3 Donor arrangement of  $(\text{BTM-TTP})_2\text{SbF}_6$

**【謝辞】**X線構造解析でお世話いただいた分子科学研究所の高橋一志博士、崔亨波博士、小林速男教授に深く感謝致します。

- 【文献】** [1] Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1653 (1994).  
 [2] Y. Misaki, T. Miura, M. Taniguchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Adv. Mater.* **9** 714 (1997).  
 [3] Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.*, 729 (1993)  
 [4] T. Mori, K. Murata, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.*, 435 (1998).

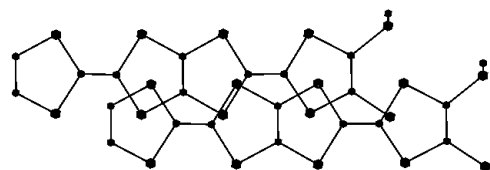


Fig.4 Overlap modes of donor molecules in  $(\text{BTM-TTP})_2\text{PSbF}_6$