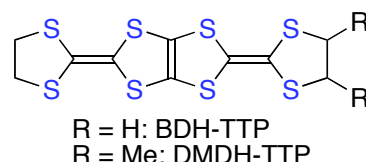


DMDH-TTP 塩の物性と構造

(兵庫県大院物質理*, 首都大院理**) ○宋華*, 坪広樹*, 中辻慎一*, 山田順一*
菊地耕一**

【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP に分子間相互作用の減少を意図した化学修飾を施すことによって超伝導体を与えるドナー分子を新たに構築することを目指している[1]。この分子間相互作用の減少には、BDH-TTP における σ 骨格の拡張が有力な合成指針となる[1]。今回、BDH-TTP の外側のジチオラン環に二つのメチル基を導入した DMDH-TTP の合成に成功し、その電荷移動塩の物性と構造を明らかにしたので発表する。



【結果と考察】今回合成した DMDH-TTP は、メソ (シス) 体とトランス体の混合物である。およそ 4:1~5:1 でメソ体が優先する混合物の DMDH-TTP を用いて、 $n\text{-Bu}_4\text{NX}$ ($X = \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{AuI}_2$) と制御電流電解法で結晶育成を行ったところ、それぞれのバッチから板状単結晶と良質でない結晶が得られた。各単結晶の電気抵抗の温度依存性は 4.2 K まで金属的であった (図 1)。

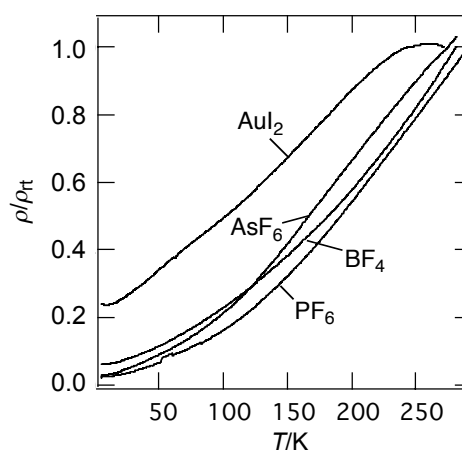


図 1. DMDH-TTP 塩の伝導挙動.

AsF_6 塩と PF_6 塩の単結晶の X 線構造解析を行ったところ、両者は同型で、結晶学的に独立した二分子の *meso*-DMDH-TTP だけを含んでおり、*trans*-DMDH-TTP は含まれていないことがわかった。図 2 a に AsF_6 塩の構造を示す。独立した二分子の *meso*-DMDH-TTP は、アニオン層を挟んでそれぞれ β 型と β'' 型のドナー層を形成していた。 β 層 (図 2 b) では、ドナー分子は b 軸方向にスタックしており、重なり積分の値 ($p_1 = 17.4$, $p_2 = 11.4$, $a = -2.87$, $q_1 = 12.0$, $q_2 = 4.43 \times 10^{-3}$) から a 軸方向の相互作用が弱いことがわかった (a 値を参照)。一方、 β'' 層 (図 2 c) におけるドナー分子は $[101]$ 方向

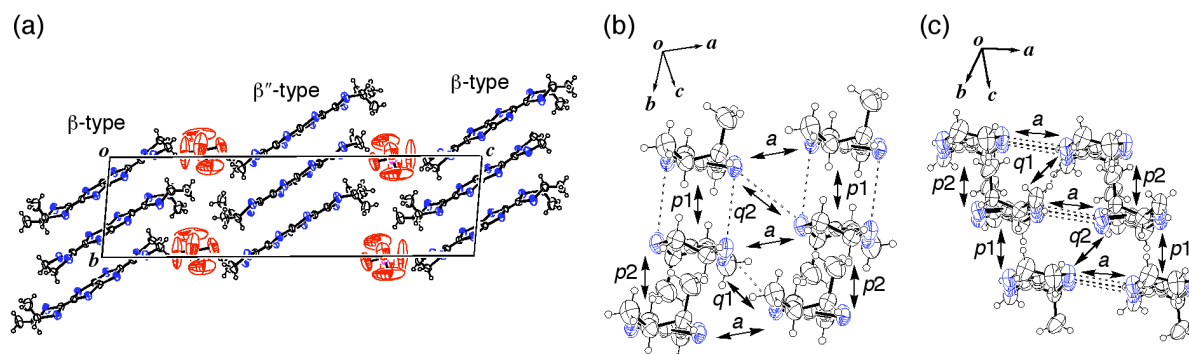


図 2. (a) $(\text{meso-DMDH-TTP})_2\text{AsF}_6$ の結晶構造, (b) β 層のドナー配列, (c) β'' 層のドナー配列, 破線は $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触 ($< 3.70 \text{ \AA}$) を示す.

にスタックしており、スタック方向の重なり積分 p_2 の値が最も小さかった ($p_1 = 4.66$, $p_2 = 1.69$, $a = 3.80$, $q_1 = 17.6$, $q_2 = 17.0 \times 10^{-3}$)。β層およびβ''層のバンド構造とフェルミ面を図3 a,bに示す。β層のフェルミ面は a -軸方向に開いており、β''層のフェルミ面は[101]方向に開いていた。これらの一次元的なフェルミ面の開いている方向が異なるため、この塩は低温まで金属的性質を示したと考えられる。

また、 BF_4 塩のドナー層も独立した二分子の *meso*-DMDH-TTP だけを含み、λ型で配列していた(図4 a)。ドナー分子は[10 $\bar{1}$]方向にスタックしており、スタック内の重なり積分値はスタック間の重なり積分値に比べて大きく見積もられた ($p_1 = 15.5$, $p_2 = -16.5$, $p_3 = 14.7$, $a_1 = -4.93$, $a_2 = -5.35$, $q_1 = 5.17$, $q_2 = -9.66$, $q_3 = -6.63 \times 10^{-3}$)。この塩のバンド構造を図4 bに示す。上の二つのバンドは部分的に満たされており、それぞれのバンドから波状の開いたフェルミ面とその間に位置する菱形の閉じたフェルミ面が導かれた(図4 c)。したがって、この塩は一次元的なフェルミ面と二次元的なフェルミ面を有して

しており、二次元的なフェルミ面が低温まで安定な金属状態をもたらしたと考えられる。

AuI_2 塩の単結晶 X線構造解析の結果、この塩もドナー成分として *meso*-DMDH-TTP だけを含み、ドナーとアニオンの組成比は 2:0.80 で、ドナー配列はα型であることがわかった。さらなる構造の詳細は、当日述べる。

【参考文献】

[1] *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2951; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5057.

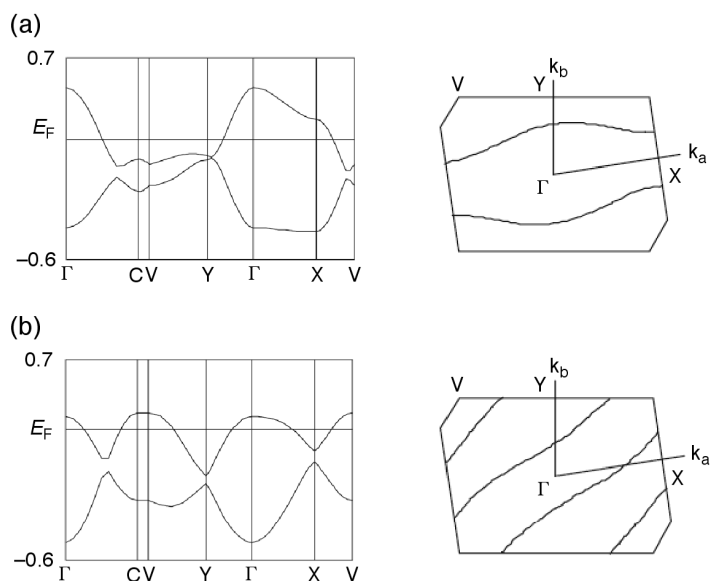


図3. (a)β層のバンド構造とフェルミ面, (b)β''層のバンド構造とフェルミ面.

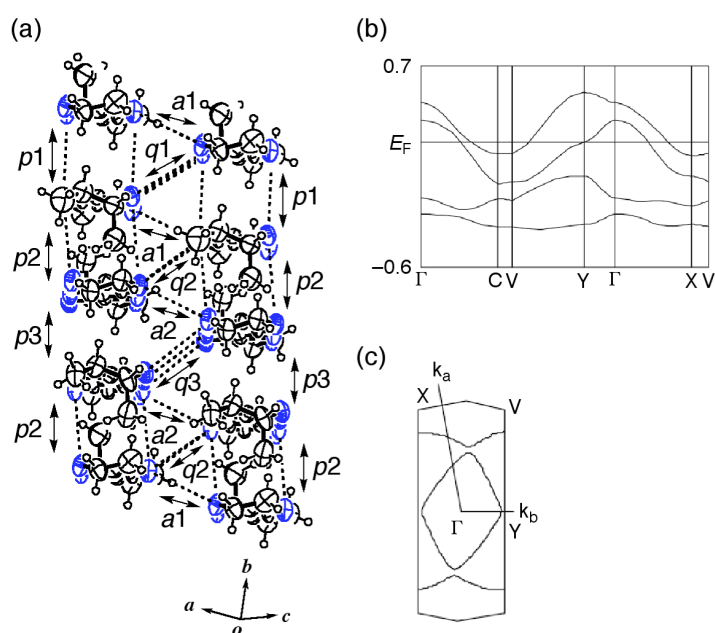


図4. (a) (*meso*-DMDH-TTP) $_2\text{BF}_4$ のドナー配列, 破線はS...S接触(<3.70 Å)を示す, (b)バンド構造, (c)フェルミ面.