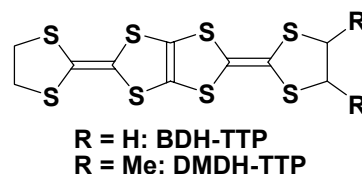


1P006

meso 体および(S,S)体 DMDH-TTP を用いた分子性導体の開発

(兵庫県大院物質理*, 首都大東京院理工**) ○梅宮将充*, 宋華*, 坏広樹*, 山田順一*, 中辻慎一*, 菊池耕一**

【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



におけるσ結合骨格の拡張が有力な合成指針となる。これまで、BDH-TTP のジチオラン環に二つのメチル基を導入した DMDH-TTP [*meso(cis)*体と *trans* 体の混合物]の合成と、その電荷移動塩(*meso*-DMDH-TTP)₂X (X = AsF₆, PF₆, BF₄)の構造と物性について報告してきた(図 1)[2]。混合物 DMDH-TTP を用いて得られた電荷移動塩においては、*meso* 体のみが取り込まれた化合物が支配的に得られる。また、各々の *meso*-DMDH-TTP 塩の電気抵抗の温度依存性は、4.2 K まで金属的であることを明らかにしている(図 1)。今回、キラルな(S,S)-DMDH-TTP の合成に成功し、その電荷移動塩の構造と物性を明らかにしたので報告する。

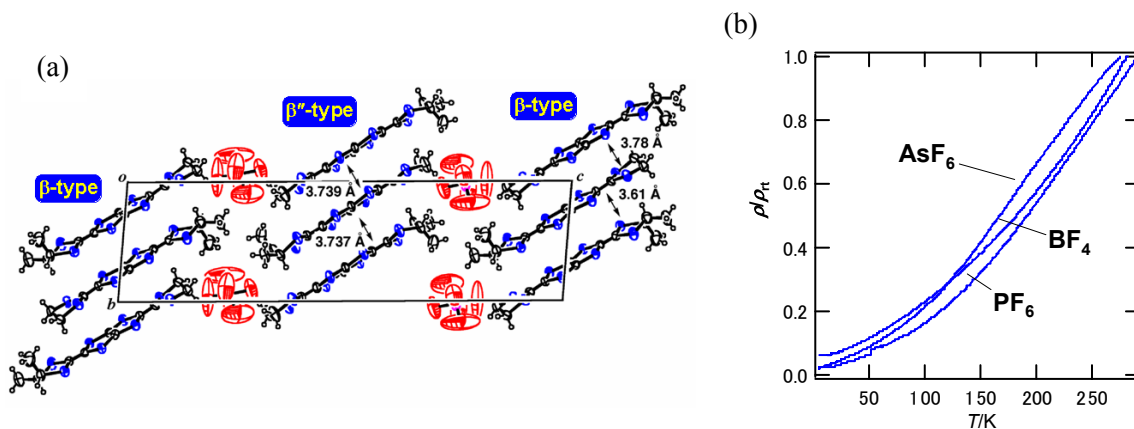


図 1. (a) (*meso*-DMDH-TTP)₂X (X = AsF₆, PF₆)の結晶構造、
(b) *meso*-DMDH-TTP 塩の伝導挙動

【結果と考察】(S,S)-DMDH-TTP は、混合物 DMDH-TTP と同様の反応経路を用いて合成し、*meso* 混合物 2,3-ブタンジチオール代わりに別途合成した L-(+)-2,3-ブタンジチオールを用いることにより得た。電荷移動塩は、支持電解質として ⁿBu₄NX (X = AsF₆, BF₄, AuI₂)を用い、制御電流電解法で結晶育成を行うことにより得た。各単結晶の電気抵抗の温度依存性を測定したところ、AsF₆ 塩では 50 K において金属 - 絶縁体転移が観測され、BF₄ 塩では 4.2 K まで金属的な挙動が観測された(図 2)。*meso*-DMDH-TTP 塩の伝導挙動と比較すると、BF₄ 塩は類似した挙動を示したものの、AsF₆ 塩では挙動が異なることが分かった。

X線構造解析により AsF_6 塩の構造を明らかにしたところ、この化合物は $[(S,S)\text{-DMDH-TTP}]_3(\text{AsF}_6)$ の組成を有し、ドナーが三分子結晶学的に独立に存在することが分かった。図 3 に AsF_6 塩の構造を示す。 $(S,S)\text{-DMDH-TTP}$ は、 β 型のドナー層を形成し head-to-tail 様式で b 軸方向にスタックしている。スタック方向における面間距離は、 3.684 \AA 、 3.508 \AA 、 3.892 \AA と三倍周期のカラムを形成していることが分かった。

meso-DMDH-TTP の AsF_6 塩は、ドナーとアニオンが 2 対 1 の組成比を有していたのに対して、キラルな $(S,S)\text{-DMDH-TTP}$ を用いた場合には、3 対 1 の組成比を有する化合物が得られた。また、 $(\textit{meso}\text{-DMDH-TTP})_2\text{AsF}_6$ におけるドナー層は、アニオン層を挟んでそれぞれ β 型と β' 型の層から形成されていた(図 1)のに対して、 $(S,S)\text{-DMDH-TTP}$ を用いた場合のドナー層は β 層のみから形成されていることが分かった。この構造変化は、キラル中心の立体配置の違いによりもたらされていると考えられる。電子構造と物性の詳細は、当日述べる。他の $(S,S)\text{-DMDH-TTP}$ 塩の結果についても併せて報告する予定である。

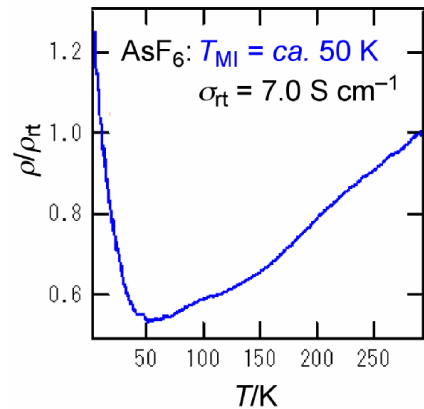


図 2. $[(S,S)\text{-DMDH-TTP}]_3(\text{AsF}_6)$ の電気抵抗の温度依存性

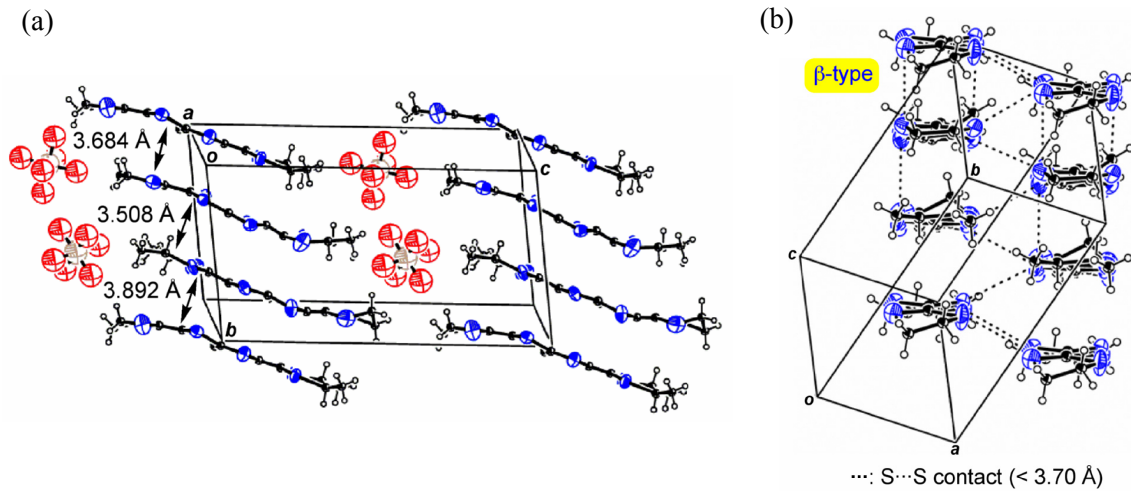


図 3. (a) $[(S,S)\text{-DMDH-TTP}]_3(\text{AsF}_6)$ の結晶構造、(b) ドナー配列、破線は $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触 ($< 3.70 \text{ \AA}$) を示す

【参考文献】

- [1] *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2951; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5057.
 [2] *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1404.