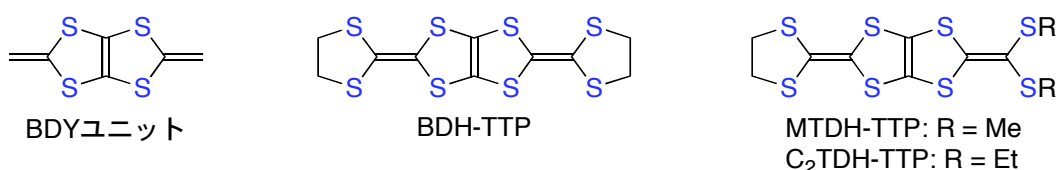


1P016

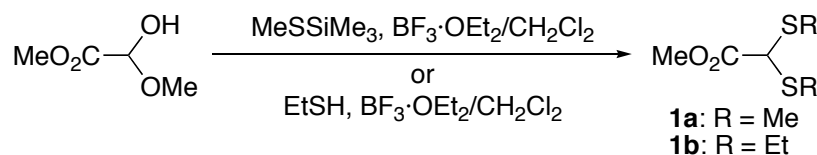
MTDH-TTP および C₂TDH-TTP を用いた分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院物質理) ○青木克之, 坪広樹, 中辻慎一, 山田順一

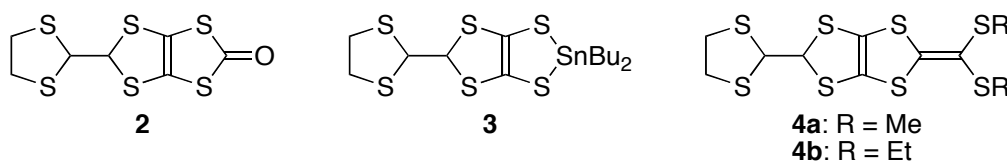
【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP に分子間相互作用の減少を意図した化学修飾を施して、超伝導体を与える新規な BDY (bis-fused 1,3-dithiol-2-ylidene) ドナーを探索している[1]。今回、アルキルチオ基のアルキル部位が、分子間相互作用にどのような影響を及ぼすかを明らかにするため、BDH-TTP の片側のジチオラン環をビス(メチルチオ)基およびビス(エチルチオ)基で置換した MTDH-TTP と C₂TDH-TTP の合成に成功し、これらの電荷移動物質の構造と電気伝導挙動を明らかにしたので発表する。



【結果】 MTDH-TTP と C₂TDH-TTP の合成には、スズ化合物とエステルとの Me₃Al-カップリング反応を用いた。エステル **1a, b** は、次の式に示すように合成した (**1a**, 86%; **1b**, 81%)。



ケトン体 **2** からスズ化合物 **3** へ導き (i) NaOMe/ MeOH, (ii) Cl₂SnBu₂/THF, 次いで, Me₃Al 存在下, エステル **1a** と反応させると, MTDH-TTP の前駆体 **4a** が 31% の収率で得られた。同様に, **3** と **1b** の Me₃Al-カップリング反応により **4b** が得られた (38%)。 **4a, b** を DDQ 酸化することにより, MTDH-TTP (70%) と C₂TDH-TTP (77%) の合成を成し遂げた。



MTDH-TTP と C₂TDH-TTP の酸化電位を CV 法により調べた [MTDH-TTP, $E_1 = 0.63$ V (vs. SCE), $\Delta E (E_2 - E_1) = 0.33$ V; C₂TDH-TTP, $E_1 = 0.60$ V, $\Delta E (E_2 - E_1) = 0.35$ V]。第一酸化電位 (E_1) の値から, MTDH-TTP と C₂TDH-TTP の電子供与性は, BDH-TTP [$E_1 = 0.56$ V, $\Delta E (E_2 - E_1) = 0.29$ V] と比較して幾分劣ることがわかった。また, E_2 値と E_1 値の差 (ΔE) から, MTDH-TTP と C₂TDH-TTP におけるオンサイトクーロン反発は, BDH-TTP に比べて増加していた。

MTDH-TTP と C₂TDH-TTP を用いて作製した電荷移動錯体・電荷移動塩の伝導挙動を

Table 1 にまとめる。(MTDH-TTP)(TCNQ), (C₂TDH-TTP)(TCNQ), (C₂TDH-TTP)(TCNQF₄)は、いずれも交互積層型構造を有し、室温での電気伝導度 (σ_{rt}) は 10^{-6} S cm⁻¹ 以下であった。MTDH-TTP と I₃⁻アニオンからは、板状結晶とブロック状結晶が得られた。板状結晶の X 線構造解析から、この結晶は 4:1 (ドナー:アニオン) の組成比を持った塩であり、MTDH-TTP は θ タイプで配列していることがわかった。この塩の電気抵抗の温度依存性を Figure 1a に示す。電気抵抗は、室温から減少し、125 K 付近で大きくジャンプした後、再び減少した。一方、ブロック状結晶は、1:1 (ドナー:アニオン) の塩であり、伝導挙動は半導体的であった。MTDH-TTP の BF₄ 塩は金属的挙動を示したが、12 K 付近でわずかな電気抵抗の上昇を示した (Figure 1b)。この電気抵抗の上昇は、1.8 K まで観測された。(MTDH-TTP)₃PF₆ は θ タイプの塩であったが、 θ -(MTDH-TTP)₄I₃ とは異なり、半導体的挙動を示した。C₂TDH-TTP の I₃ 塩は、220 K 付近まで弱い金属的挙動を示した (Figure 1c)。この塩の X 線構造解析を行ったところ、アニオン層には I₃⁻の他に、I₂ と I⁻が存在している可能性があることが示唆された。

Table 1. Conducting Behavior of CT Materials Based on MTDH-TTP and C₂TDH-TTP.

Donor	Acceptor	D:A ^a	σ_{rt} /S cm ^{-1b}
MTDH-TTP	TCNQ	1:1	< 10 ⁻⁶
	I ₃ (plate)	4:1	0.20 (metallic)
	I ₃ (block)	1:1	5.6 ($E_a = 50$ meV)
	BF ₄	1:0.71	4.3 (metallic)
C ₂ TDH-TTP	PF ₆	3:1	1.7 ($E_a = 98$ meV)
	TCNQ	1:1	< 10 ⁻⁶
	TCNQF ₄	1:1	< 10 ⁻⁶
	I ₃	— ^c	4.4 (metallic)

^a Determined by X-ray analysis. ^b Measured by a four-probe technique on a single crystal. ^c Not determined.

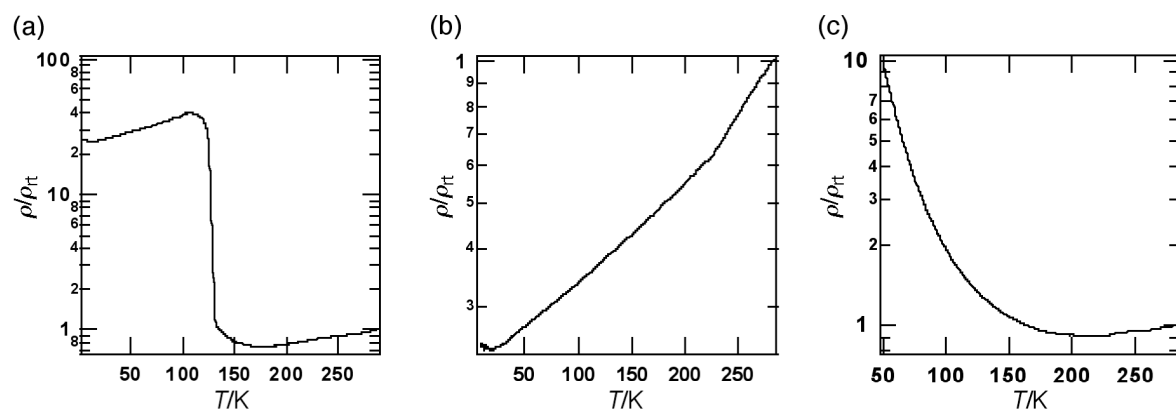


Figure 1. Temperature dependence of the relative resistivities for (a) (MTDH-TTP)₄I₃, (b) (MTDH-TTP)₃PF₆, and (c) the I₃ salt of C₂TDH-TTP

得られた電荷移動物質における MTDH-TTP の二つのメチル基と C₂TDH-TTP の二つのエチル基の配向については、当日述べる。

【参考文献】

- [1] In *TTF Chemistry—Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, eds. J. Yamada and T. Sugimoto, Kodansha & Springer, Tokyo, 2004, chapter 11; *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2951; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5057.