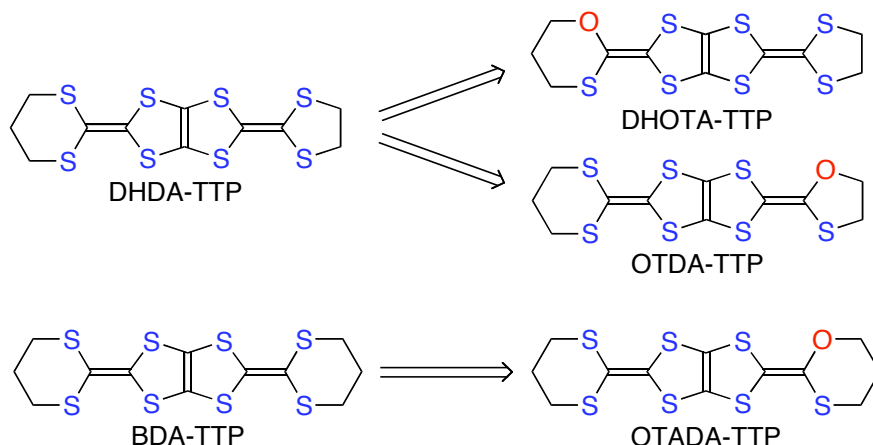


## 酸素原子の導入による分子性導体の電子構造制御

(兵庫県大院物質理\*, 首都大東京院理工\*\*) ○平谷なるみ\*, 棚田憲一\*, 坪広樹\*, 中辻慎一\*, 山田順一\*, 菊地耕一\*\*

【序】我々は、イオウ原子に基づいた  $\pi$  電子ドナーから成る分子性導体の電子構造を制御する目的で、ドナー分子のイオウ原子を一つだけ酸素原子で置換する化学修飾を検討している [1]。今回、この化学修飾を DHDA-TTP に施した二つの構造異性体 DHOTA-TTP と OTDA-TTP の合成、および

BDA-TTP に施した OTADA-TTP の合成を成し遂げ、(i) DHO TA-TTP 塩と OTDA-TTP 塩の構造と電気伝導挙動、ならびに (ii) OTADA-TTP の  $I_3$  塩の構造を明らかにしたので発表する。



【結果】DHOTA-TTP と OTDA-TTP の中性状態における分子構造は、共に DHDA-TTP と同型であった (図 1)。しかし、単結晶 X 線構造解析により、これら三つのドナーから導かれ

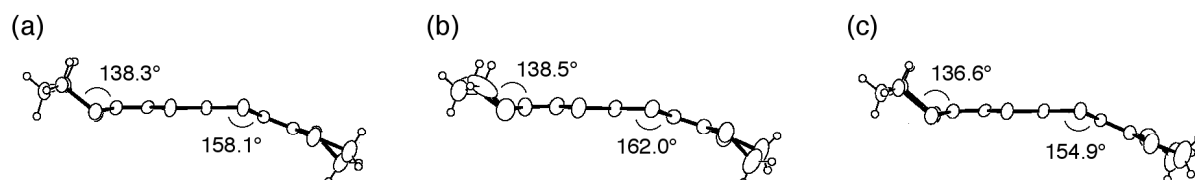


図 1. (a) DHDA-TTP (b) DHOTA-TTP (c) OTDA-TTP の中性状態の分子構造。

た  $PF_6$  塩と  $AsF_6$  塩のドナー配列は異なることを見出した (表 1)。(DHDA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ )は  $\beta$  タイプであり [2], (DHOTA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ )は  $\kappa$  タイプ, また, (OTDA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ )は  $\beta''$  タイプであった。各ドナーから得られた  $PF_6$  塩と  $AsF_6$  塩は、互いに同型構造であった。 $SbF_6$  塩に関しては, (DHDA-TTP) $_2SbF_6$  のドナー配列は, (DHDA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ )とは異なり  $\kappa$  タイプであったが, DHOTA-TTP の  $SbF_6$  塩は,  $PF_6$  塩,  $AsF_6$  塩と同様に  $\kappa$  タイプであった。また, OTDA-TTP の  $SbF_6$  塩も (OTDA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ )と同様に  $\beta''$  タイプであった。

表 1. (DHDA-TTP) $_2X$ , (DHOTA-TTP) $_2X$ , (OTDA-TTP) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6, SbF_6$ )のドナー配列。

	DHDA-TTP	DHOTA-TTP	OTDA-TTP
$PF_6$	$\beta$	$\kappa$	$\beta''$
$AsF_6$	$\beta$	$\kappa$	$\beta''$
$SbF_6$	$\kappa$	$\kappa$	$\beta''$

各ドナーから得られた PF<sub>6</sub> 塩, AsF<sub>6</sub> 塩, SbF<sub>6</sub> 塩の電気伝導挙動を図 2 に示す。β-(DHDA-

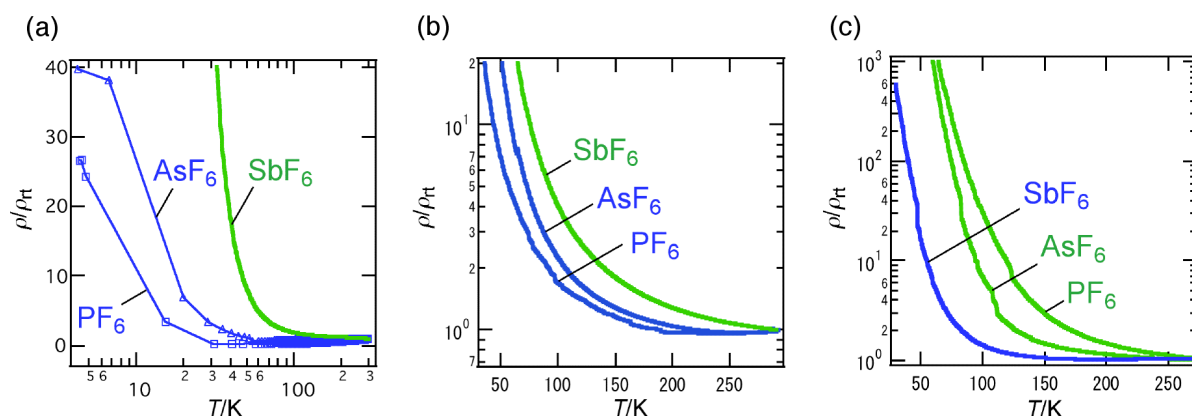


図 2. (a) (DHDA-TTP)<sub>2</sub>X (b) (DHOTA-TTP)<sub>2</sub>X (c) (OTDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) の伝導挙動.

TTP)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)は, それぞれ 30 K, 60 K まで金属状態を保持したが, κ-(DHDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>は, 活性化エネルギーの小さい ( $E_a = 9$  meV) 半導体的挙動を示した。また, κ-(DHOTA-TTP)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)は, それぞれ 250 K, 270 K まで弱い金属的挙動を示したが, κ-(DHOTA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>は, 活性化エネルギーの小さい ( $E_a = 4$  meV) 半導体であった。したがって, κ-(DHOTA-TTP)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)では, アニオンが大きくなると金属状態が弱まることがわかった。対照的に, β<sup>''</sup>-(OTDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)では, PF<sub>6</sub> 塩と AsF<sub>6</sub> 塩は半導体的挙動を示し, 活性化エネルギーは PF<sub>6</sub> 塩 ( $E_a = 26$  meV) より AsF<sub>6</sub> 塩 ( $E_a = 9$  meV) の方が小さかった。さらに, SbF<sub>6</sub> 塩の伝導挙動において, およそ 120 K まで温度に依存しない電気抵抗値が観測された。

一方, 我々は, β-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> が圧力下で超伝導性を示し, 超伝導状態への転移温度の開始が 10.5 K まで達することを報告している[3]。この結果を踏まえて, OTADA-TTP の I<sub>3</sub> 塩を作製した。OTADA-TTP の中性状態の構造は, BDA-TTP と同型ではなかったが, (OTADA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のドナー配列 (図 3) は, β-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のドナー配列と似ていた。ドナー分子間の重なり積分の値から, β-(OTADA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> では, β-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に比べてスタック内のドナー分子の二量化は小さくなっていたが, スタック間の相互作用が弱くなっていることがわかった。β-(OTADA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の伝導度測定を行ったところ, 大きな接触抵抗の値 (~100 kΩ) を示した。

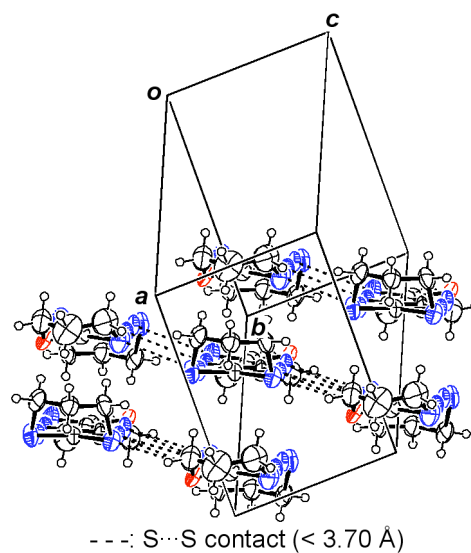


図 3. β-(OTADA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のドナー配列.

#### 【参考文献】

- [1] *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 32; *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1126.
- [2] *Chem. Commun.*, **2002**, 1118.
- [3] *Chem. Commun.*, **2006**, 1331.