

非対称ドナーが構築する Bilayer タイプ分子性導体の合成と電子物性

上辺将士, 崔亨波, 加藤礼三

理研・加藤分子物性

分子性導体は、分子設計に基づき合成化学的手法を用いて、無機物では難しい多様な電子状態を実現することができるため、これまでに多くの化合物が報告されている。その中でも、分子骨格の非対称性による興味深い結晶構造と電子物性について調べるために、新規の非対称ドナーを合成した。例えば、TMET-STF という非対称ドナー分子は、結晶中で 1 次元的な積層構造を取りやすい HMTSF 分子と 2 次元的分子配列をとりやすい BEDT-TTF 分子のハイブリッド型である(図 1)。特に、この分子の BF_4 塩、 $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ の結晶は、結晶学的に独立した 2 つのカチオンラジカル層を有しており、Bilayer 構造と呼ばれている。バンド計算によると、各々の伝導層は、擬 1 次元的平面フェルミ面と円筒状の 2 次元フェルミ面を有することがわかっている(図 2)[1,2]。 $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ は常圧下約 4.1 K において超伝導体となる。超伝導転移温度以上において、100 K 付近における小さな抵抗異常と 13 K 付近における金属-非金属転移も観測されており、この複雑な電気伝導体の振る舞いは Bilayer 構造に基づく電子状態に起因している事が確認されている(図 3)。さらに、TMET-STF 分子は ClO_4 塩が BF_4 塩と同様に Bilayer 構造を有し、 $\text{Au}(\text{CN})_2$ 塩では HMTSF に似た 1 次元カラム構造を、 PF_6 塩では $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ と似た 2 次元構造を有するなどカウンターアニオンの違いにより、多様な結晶構造を有する分子性導体が作製されて、それぞれが興味深い電子状態を示した。

そこで、分子の非対称性が誘起する Bilayer 構造を持つ分子性導体と新規超伝導体を開発するため、TMET-STF 分子の内側のセレン原子を硫黄原子に置換した TMET-TTF 分子とそのカチオンラジカル塩を合成した(図 1)。これまで、カルボキシル基やチオカルボニル基、セレノカルボニル基を有するそれぞれのドナーユニットを、リン酸エステル共存下、カップリングを用いて、目的の非対称ドナー分子が合成されてきた。しかし、この合成反応では、生成する化合物として、目的の非

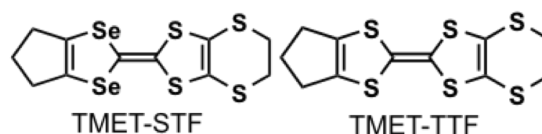


図 1 非対称ドナー分子 TMET-STF と TMET-TTF

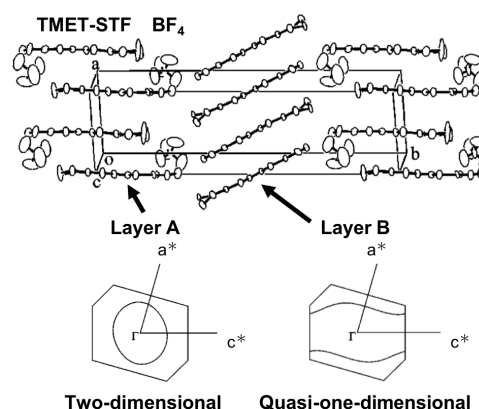


図 2 $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ の結晶構造とフェルミ面

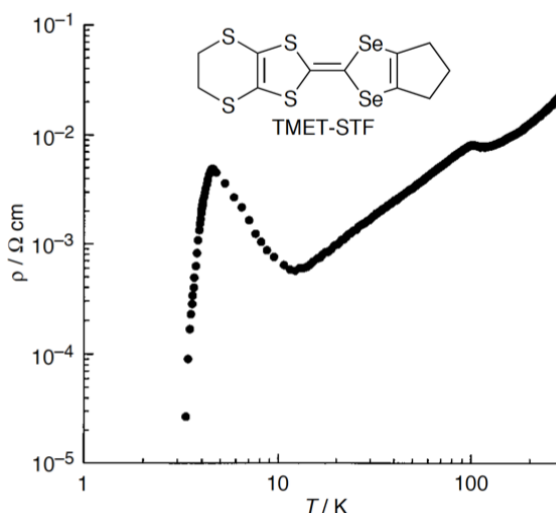


図 3 $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ の常圧電気抵抗率の温度依存性

対称ドナーとそれぞれの対称ドナー 2 種類が得られるため、目的物の収率は低くなるという欠点がある。また、セレンカルボニル基を用いる際には、途中の反応で、毒性の高いセレン化水素を用いる必要がある。今回、山田らによって開発された各々のドナーユニットのジブチルスズ錯体とエステル化合物を Me_3Al などルイス酸触媒共存下で目的の非対称ドナーだけを合成する反応[3] を用いて、TMET-TTF 分子を効率よく合成した。その後、様々なカウンターアニオンを有するカチオンラジカル塩の単結晶を電解結晶成長法により作製した。得られた単結晶に対して X 線構造解析を行い、 BF_4 塩と ClO_4 塩が、 $(\text{TMET-TTF})_2\text{BF}_4$ と同様に Bilayer 構造を有することを明らかにした(図 4)。また、 BF_4 塩には Bilayer 構造とは別に 1 次元カラム構造を有する結晶も得られた。 PF_6 塩は 1 次元カラム構造を有した。それぞれ TMET-TTF 分子の BF_4 塩、 ClO_4 塩、 PF_6 塩の常圧電気抵抗率を測定し、全て半導体であることがわかった。図 5 に $(\text{TMET-TTF})_2\text{BF}_4$ 塩の圧力下電気抵抗率を示す。 $(\text{TMET-TTF})_2\text{BF}_4$ の電気抵抗率は加圧とともに減少し、2.9 GPa では、金属状態になり、100 K 付近まで金属状態を保った。また、4.6 GPa 以上の圧力下では、低温まで金属であった。

今後は、新たな Bilayer 構造を有する物質の開発と新規超伝導体の開発を目指して、分子間相互作用を大きくするために、セレン原子を導入した新規非対称ドナー分子の合成と、種々のカウンターアニオンとのカチオンラジカル塩を作製し、物性測定を予定である。

【参考文献】

- [1] R.Kato K. Yamamoto, Y. Okano, H. Tajima, H. Sawa, *Chem. Commun.*, 947 (1997).
- [2] S. Uji, C. Terashima, Y. Okano, R. Kato, *Phys. Rev. B*, **64**, 214517 (2001)
- [3] J. Yamada, S. Satoki, S. Mishima, N. Akashi, K. Takahashi, N. Matsuda, Y. Nishimoto, S. Takasaki, H. Anzai, *J. Org. Chem.*, **61**, 3987 (1996)

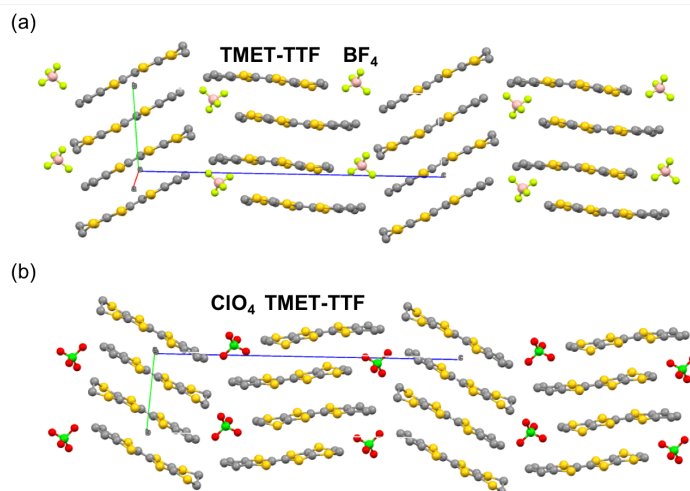


図 4 (a) $(\text{TMET-TTF})_2\text{BF}_4$ と (b) $(\text{TMET-TTF})_2\text{ClO}_4$ の結晶構造

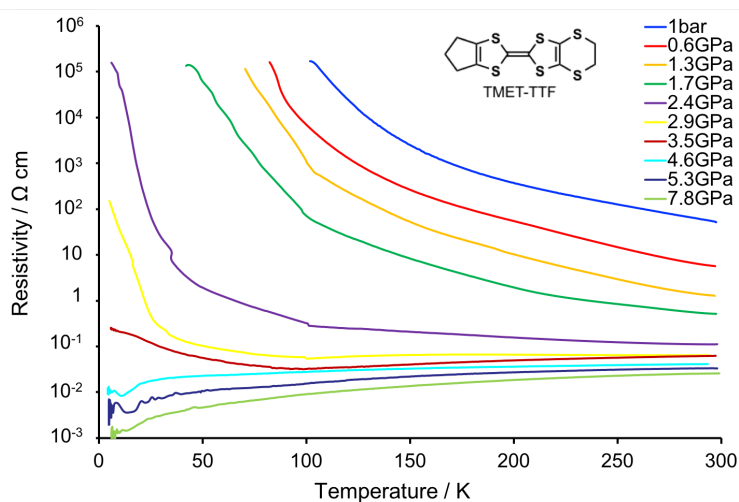


図 5 $(\text{TMET-TTF})_2\text{BF}_4$ の圧力下電気抵抗率の温度依存性