

非平面有機ドナーの伝導性電荷移動塩の
構造と物性に関する研究

大 幹 市 亮

博士（理学）

総合研究大学院大学

数物科学研究科

構造分子科学専攻

平成十二年度

（2000）

目次

| | |
|--|----|
| 第1章 概論 | 1 |
| 1.1 有機伝導性電荷移動塩 | 3 |
| 1.2 一次元性電子系 | 5 |
| 1.3 分子設計および negative - U の戦略 | 7 |
| 1.4 研究の目的と論文の構成 | 8 |
| 参考文献 | 10 |
| 第2章 非平面ドナー分子 BDNT の無機アニオン塩 | 19 |
| 2.1 序論 | 21 |
| 2.2 実験 | 22 |
| 2.3 結果 | 23 |
| 2.3.1 電解酸化による無機アニオン塩の合成 | 23 |
| 2.3.2 赤外スペクトルによる BDNT の価数の帰属 | 25 |
| 2.3.3 結晶構造 | 25 |
| 2.4 考察 | 30 |
| 参考文献 | 33 |
| 第3章 非平面ドナー分子 BDNT と平面アニオン分子 $[M(\text{mnt})_2]$ の電荷移動塩 | 43 |
| 3.1 序論 | 45 |
| 3.2 実験 | 46 |
| 3.3 結果 | 48 |
| 3.3.1 赤外スペクトル | 48 |
| 3.3.2 $(\text{BDNT})[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2$ の結晶構造 | 48 |
| 3.3.3 粉末 X 線回折 | 54 |
| 3.3.4 電気伝導性 | 54 |
| 3.3.5 ESR スペクトル | 56 |
| 3.3.6 磁性 | 59 |
| 3.4. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ との反応 | 64 |
| 3.5 考察 | 65 |
| 参考文献 | 68 |

| | | |
|-------|------------------------------|-----|
| 第4章 | 新規非平面ドナー分子 BEDT-ATD の塩の構造と物性 | 75 |
| 4.1 | 序論 | 77 |
| 4.2 | 実験 | 80 |
| 4.3 | 結果 | 83 |
| 4.3.1 | 室温の結晶構造 | 83 |
| 4.3.2 | 室温反射スペクトルとバンド構造 | 83 |
| 4.3.3 | 静磁化率 | 92 |
| 4.3.4 | 偏光反射スペクトルの温度依存性 | 92 |
| 4.3.5 | Raman スペクトル | 95 |
| 4.3.6 | 低温での結晶構造変化 | 99 |
| 4.3.7 | 低温での構造変化の比較 | 103 |
| 4.3.8 | 溶媒分子のジスオーダー | 104 |
| 4.3.9 | M - I 転移の driving force について | 106 |
| 4.4 | 考察 | 108 |
| | 参考文献 | 111 |
| 第5章 | 結論 | 113 |
| 付記 | BEDT-ATD 塩の結晶学的データ | 117 |
| 謝辞 | | 153 |

第 1 章 概 論

1.1 有機伝導性電荷移動塩

1950年代始めに有機電荷移動塩で電気伝導性を有するものが発見された。¹ それに関連する固体状態での物性が調べられ始めて、以来この分野について様々な研究がなされてきた。その目的は大きく分けると、優れた物性を示す新規物質を探すこと、そしてこれらの電荷移動塩における未だに説明されていない数多くの興味深い固体状態の挙動の機構をさらに明らかにしていくことである。これまでに数多くの低次元性の有機伝導性塩が合成されてきた。² それらの塩の物性研究により固体状態で電荷移動塩の金属的性質がもたらされる理由が少しずつ明らかになってきた。電荷移動塩が金属的挙動を示す条件として主に以下の3つの条件が考えられている。先ずドナーとアクセプターが別々のカラムを作ってスタックしていること。2番目にこれらのスタックに沿って π 電子が広く非局在化していること。そして3番目にドナーからアクセプターへの部分的な電荷移動が起こることである。

TCNQ塩、TTF-TCNQ、(TMTSF)₂X (Bechgaard塩) およびBEDT-TTF塩は数十年の長い間研究され続けてきたこの研究分野で中心的な化合物である。中でもBEDT-TTF塩は有機超伝導体の中では、最近のC₆₀化合物を除けば、最も高い温度で超伝導が観測されたことからここ数年注目の中心である。

1960年にDu Pondのグループにより最も重要なアクセプターのひとつであるTCNQが合成された。³ その後TCNQと非常に様々なドナーとの電荷移動錯体やアニオンラジカル塩が数多く作り出された。⁴ それらの塩のうち例えばNMP-TCNQは室温で 100 Scm^{-1} と非常に高い伝導度を示した。⁵ 1970年にWudlらによりTTFが合成された。⁶ これはそれまでに研究されていた1,3-ジチオール系⁷を元にした、4つの硫黄原子の入った有機分子である。TTFはよい電子供与性を示し、いくつかのアクセプターと安定な正電荷状態をとる。⁸ 電荷移動錯体TTF-TCNQは1973年に合成された。⁹ これが最初の有機金属であり、58Kまで金属的伝導性を示した。¹⁰ TTF-TCNQは、TTF分子のカラムとTCNQ分子のカラムに別れそれぞれが π 軌道で重なった一次元性金属であり、¹¹ この結晶構造により伝導度で 10^4 Scm^{-1} の金属的挙動が得られる。しかしこの高い一次元性の電子構造が低温での金属-絶縁体(M-I)転移を引き起こす。¹² この金属状態の不安定性はPeierlsによりすでに理論的に予測されていた。¹³ 電子状態が一次元性であるとき、 $2k_F$ の電荷密度波(CDW)¹⁴により結晶格子のひずみが起こり、Fermiレベルでバンドギャップが開き絶縁体状態となる。したがってPeierls転移を抑えるには電子構造の次元性を上げることが必要である。

TTF-TCNQ錯体での金属的挙動の発見により、有機伝導体となる新たな構成成分

子を探索しようとする合成化学者の関心が高まった。Peierls 転移の不安定性を克服するために TTF や TCNQ 分子の誘導体が数多く合成された。その中から TTF のセレン類縁体である TSF が合成された。¹⁵ TSF - TCNQ 錯体は TTF - TCNQ 錯体より低温の 29K で M - I 転移を示した。これはセレンの π 軌道の分子間の重なりが大きくなったことにより、TSF カラムのバンド幅が大きくなったことによるものである。

1974 年に Bechgaard らが TMTSF を合成した。¹⁶ 1979 年から彼らは電解酸化法による、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- などの1荷の無機アニオン (X) との $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ タイプの一連の塩を合成し始めた。これらは今では Bechgaard 塩と呼ばれている。1980 年に $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ で 12kbar の圧力下 0.9K で有機化合物で初めての超伝導が見つかった。¹⁷ しかし金属 - 絶縁体転移を抑えるために依然として高圧が必要であった。その後 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ で常圧下 1.3K で超伝導が観測された。¹⁸ この金属 - 絶縁体転移は CDW によるものではなく、電子対が反強磁性的に配置する構造変化を伴わないスピン密度波 (SDW) によるものであることが $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ で確かめられた。¹⁹ さらに対称中心を持たないアニオンの order - disorder 配向を伴う相転移が観測された。²⁰ これらの塩の最も基本的な構造的特徴は、ほとんど平面な TMTSF 分子が伝導軸方向に沿ってジグザグに重なってカラムを作り、この軸と直交方向には Se - Se の side - by - side の相互作用をするという二次元シートの構造を取ることである。ただし、カラム間の相互作用はカラム内の相互作用に比べてずっと小さく、ドナーのシートもアニオンの絶縁層で隔てられているので、この系は擬一次元系として扱われる。

1982 年、BEDT - TTF が合成され、二次元の伝導性が見つかった。²¹ BEDT - TTF 分子は side - by - side 型に配置して二次元シートを形成しており、スタック間には硫黄原子の van der Waals 半径の和 (3.6 Å) よりも短い S - S 接触により複雑なネットワークをなしていた。翌年 $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{ReO}_4$ で超伝導が観測された。²² それ以来 BEDT - TTF を基にした多くの超伝導体が発見された。²³ 伝導性の高い BEDT - TTF 塩は明らかに二次元的な特徴を持ち、この電子構造が Peierls 転移を抑える役割を果たしている。

遷移金属錯体を元にした別のタイプの有機伝導体も開発されている。1960 年代後半、Krogmann と Hausen は、19 世紀中頃に Knop により先ず発見された珍しい白金錯体の追試を行った。^{24, 25} $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KCP) は、ある結晶軸に沿って中心金属原子が接近して金属の d_z^2 軌道が重なるため一次元的な金属的性質を示すことが知られていた。幅広い固体研究の結果、KCP や $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ や $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ アニオンからなる関連化合物は全て室温で白金原子鎖の方向に一次元性の分子金属的物性を示すことが明らかとなった。²⁶ しかしこれらの塩はどれも 70K 以上で金属 - 半導体転移をしてしまう。

電気伝導性金属錯体の研究は金属ビス（ジチオレン）錯体 $[M(S_2C_2R_2)_2]$ に発展した。これらの錯体は TTF 誘導体と構造的に似ている。これらの錯体の塩は、中心金属原子、配位子、対イオンや酸化状態などを変えることでさまざまな結晶構造や伝導性に関する物性を示すため非常に興味を持たれている。^{27, 28} $M(mnt)_2$ ($M=Ni, Pt$; $mnt=S_2C_2(CN)_2$) は広く研究されている。^{29, 30} リチウム塩 $Li_{0.82}(H_3O)_{0.33}[Pt(mnt)_2] \cdot 1.67H_2O$ は金属ビス（ジチオレン）系で最初の金属的な遷移金属錯体だった。その金属的挙動は金属錯体イオン自身の分子間相互作用によるものである。³¹ これらの塩は一次元の構造をとる傾向があり、結果ほとんどの塩が低温で絶縁化する。しかし、1986年に遷移金属錯体での最初の超伝導が(TTF)[Ni(dmit)₂]₂で見つかった以来、³² $M(dmit)_2^-$ の錯体の系列で8つの超伝導体が見つかっている。

1991年に Hebard らがアルカリ金属をドーブした C_{60} という新しい種類の化合物で超伝導を発見したことにより、³³ 電子構造の三次元性の重要性が注目を集めた。 K_3C_{60} 錯体の粉末X線回折の研究により、 C_{60} 分子の格子は面心立方（fcc）構造であり、カリウム原子がテトラヘドラルおよびオクタヘドラルなサイト全てに入り込んだ構造であることが示された。³⁴ C_{60} 分子がfcc構造をとるということは直交する3つの方向が等価であるということで、 A_3C_{60} 系の電子構造は三次元の超伝導であることを意味している。有機化合物の超伝導の臨界温度は、 C_{60} 化合物³⁵を除き13K以下といまだとても低く、その機構もよく分かっていない。Littleは30年前に超伝導の励起子機構を基に高温有機超伝導体の可能性を予測したが、³⁶ 有機化合物の高温超伝導はいまだに夢のままである。有機伝導体について非常に数多くのものが調べられているが、明らかにしなければいけないことがまだたくさんある。

1.2 一次元性電子系

以上の歴史的な有機伝導体の発展は、低温まで安定な金属的挙動を実現するためのいくつかのガイドラインに沿った新規有機ドナーの合成の道筋でもある。そのひとつが電子構造の次元性を上げてやることである。一方でもうひとつの重要なガイドラインはジカチオン状態で on-site クーロン反発を小さくすることである。on-site クーロン反発エネルギー U がバンド幅 $4t$ を超えると half-filled バンドの系は Fermi レベルでバンドギャップが開いて Mott-Hubbard 絶縁体となる。³⁷ この絶縁体状態にならないようにするには、分子内にある二つの酸化または還元をするサイトの間を、 π 共役系で広げてやるのが有効であると考えられる。

伝導性有機電荷移動塩では電荷がドナーまたはアクセプターのスタックに沿って

動きやすいように、大きくてほぼ平面の分子が face to face で上下に重なって伝導性の分子のカラムを形成している。このスタッキング構造が擬一次元性の元である。軌道の重なり、すなわち電子ホッピング積分は、カラム間よりもこの分子のスタックに沿った方が大きく、伝導性もスタック方向のほうが他の方向よりも大きくなる。遷移金属酸化物といった他の物質と比べてクーロン相互作用が小さいことや化学的な修飾が容易であるなどという他の有利な点に加えて、一次元電子系の物理的性質を調べるためには π 軌道の構造より明らかにこの種の塩を用いて実験することが望まれる。

一次元電子系のバンド構造は tight - binding 法でうまく近似することができる。³⁸ 一次元系の主な特徴は、格子歪みに対して不安定で相転移を起こすことである。¹³ half - filled で相関のない一次元鎖では、格子ユニットが倍となってギャップが開く、いわゆる Peierls 転移により系は金属から絶縁体となる。カラム間の相互作用を強くすることが Peierls 転移を抑える役に立つことは明らかである。disorder も Peierls 転移を妨げるのに有効であると考えられる。³⁸ 図 2 は half - filled で一次的にスタックした分子のいくつかの可能な配置を示している。³⁹

実際の系の場合、考慮しなければならないクーロン相互作用、すなわち電子相関が常にある程度存在する。一次元性電荷移動塩で電子 - 電子相互作用が重要な役割を果たすことがいくつかの実験的証拠により示されている。⁴⁰ Hubbard モデルはこの電子 - 電子相互作用を一電子 tight - binding モデルに取り込む試みである。⁴¹ このモデルは一次元性固体中のクーロン相互作用の役割を調べるために一般的に用いられている。

Hubbard モデルのハミルトニアンは次のように記述される。

$$H = -t \sum C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + U \sum n_{i\uparrow} n_{j\downarrow}$$

t は格子中の隣接するサイトの波動関数間の移動積分を表わす。 U は同じサイトにある二つの電子間のクーロン相互作用を表わす。 C_i^+ 、 C_j および n_i は問題としている局在状態の creation、destruction および number operator である。Hubbard モデルの厳密な解は、一次元系の $T=0K$ の時に解かれている。⁴² 三次元 half - filled の場合、 $t > U$ ならば電子は非局在化して一つの伝導バンドとなる。 $t < U$ であれば電子は分子上に局在化したままで半導体を生じる。この半導体となる最小のギャップ Δ はほぼ $U - 4t$ である。低次元の系ではこのモデルをいくらか修正することになる。一次元性 half - filled 系の研究は数十年前に始まり、様々な物性や現象を示す一次元化合物、例えば電荷移動塩、ポリマーや混合原子価無機チェーンといった化合物がその後も合成され続けていることから、今でもかなりの注目を集めている。しかしはっきりしないままの問題がまだたくさんある。例えば二量化の時の電子相関効果やバンドギャップの電子相関の効果はまだ議論が続いている。⁴³

1.3 分子設計および negative - U の戦略

有機電荷移動塩の物性に影響を与える要因は様々あるが、中でも次元性と電子相関の重要性は多くの実験的証拠により明らかである。次元性を上げたり on-site クーロンエネルギーを小さくすることは明らかに有効である。伝導性の高い Bechgaard 塩 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ や BEDT - TTF 塩はそれぞれ、強いチェーン間の相互作用や二次元的伝導シートを持つという特徴があり、そのことが低温での超伝導をもたらしている。合成化学者側からの固体状態で次元性をコントロールしようという試みは数多くなされている。一方、クーロンエネルギー U を下げる試みは今日まであまり印象的な物理的性質の結果が得られていない。その間も物理的性質で電子相関の果たす役割が議論されている。 π 共役を拡張するというのは U を小さくする方法の一つと考えられる。 π 電子の共役を拡張しそれにより U を小さくすることを目的として、二つのジチオール環の間を π 結合で架橋した TTF 誘導体が多く合成された。⁴⁴ だがこれまで、本当に U が小さいと評価された結果は得られていない。しかし文献に示すいくつかの 1:1 half-filled 電荷移動塩はかなり高い伝導性を示し、ある程度金属的温度依存性さえも示したということは注目に値する。⁴⁵ これは小さな U の結果と考えられるが、詳しい機構についてはまだ不明である。

金属的伝導性に関する限り、考慮する物質はバンドの狭い非整数酸化状態か混合原子価に常に関係してくる。これが高い伝導性を持つか Mott 絶縁体となるかの基本的な考えである。⁴⁶ half-filling と他の band-filling との間のはっきりした区別は電子相関と本質的に関係している。アルカリ TCNQ 塩は典型的な有機 Mott 半導体であり、混合原子価 TTF - TCNQ は有機金属である。共役したポリマーは本来絶縁体であるが、ドーピングで得られるそれらの非整数酸化状態は高い伝導性となる。

別の種類の混合原子価状態があり、それが negative - U 状態である。この場合例えば基底状態が中性分子と二価の分子が一つ置きにでき、0 と ± 1 よりむしろ 0 と ± 2 の様な混合原子価となる。形式的には half-filled であるが、negative - U の物質は絶縁体、金属あるいは超伝導にもなりうる。サイト間のクーロン反発 V が大きいとき、電子対は局在化して絶縁体となる。 V が無視できて hopping があれば、電子対は伝導鎖に沿って容易に動けたり超流動にさえなれるので金属や超伝導が得られる。negative - U は様々な微視的機構を通して達成されうる。⁴⁷ 最も一般的に述べられるのが強い電子 - 格子カップリングで、これが小さなポーラロン（局所的な変形を伴う電子）の形成を引き起こす。二つのポーラロンは誘導される格子の変形を通して互いに引き合い、引力がクーロン反発を上回ることで小さなバイポーロンが作られる。特に P. W. Anderson により提案された、狭いバンド電子と高周波分子内振動のような局在フォノンモードとの間のカップリングの場合で

そのような有効な引力が実現された。⁴⁸ 別の可能性は、固体中や錯体中の電子と他の電子的 subsystem との間のカップリングによって起こる純粋に電子的機構である。この引力の原因については他に二つの考えが提案されている。^{36, 49} short range の引力を持つ物質は数多く知られている。⁵⁰ しかし純粋に有機の電荷移動塩ではそのような化合物はまだ見つかっていない。だが可能性のあることは明らかである。negative - U の有機電荷移動塩を探すことは興味深く目的とする題材であり、その達成は固体状態の物理的性質の実験的観点においても理論的観点においても重要であろう。有機金属や有機超伝導体の研究というと夢物語りの様に聞こえるかもしれないが、新たな有機金属や超伝導体の発見に至るまでの間に常に出てくる半導体や絶縁体を調べることも重要である。物質の領域全体を詳しく調べることでのみ、その底にある機構をより深く理解することができる。

1.4 研究の目的と論文の構成

タイトルのドナー分子 BDNT および BEDT-ATD は非平面の構造をとる。この構造はこれまで述べてきたようなドナーまたはアクセプター分子が face to face に π 軌道で重なるという一次元性伝導体の観点からすると一見非常に不利に見える。にもかかわらずこれらの塩のなかには半導体や金属的挙動を示すものがある。BDNT はサイクリックボルタンメトリで一段階二電子酸化という珍しい酸化還元挙動を示す。BEDT-ATD も二つの酸化電位が非常に近い化合物である。この性質と塩のいくつかが比較的高い電気伝導性を示すことは negative - U な配置の可能性を思わせる。残念ながらそのことについて今回の系では証明されなかったが、上で述べた物性より、例えば U の大きさはどれくらいか、光学的ギャップはどこにあるか、電子のカップリングや分子振動はどのようであるかなどの物理的性質を調べることはまだ興味を持たれる。

このような視点より本論文では以下の点について実験、解析した結果について論じる。

第2章では BDNT のさまざまな単純無機アニオンとの組み合わせの新しい電荷移動塩を合成し、BDNT の酸化状態と分子構造との関係を検討する。BDNT モノカチオン塩およびジカチオン塩を単結晶として単離に成功した。これらの結晶構造より酸化による変化について中性からジカチオン状態までの連続した情報を得ることができた。

第3章では非平面な BDNT と平面性金属錯体 $[M(\text{mnt})_2]$ との電荷移動塩の合成を行った。これらの塩は非常によい伝導性を示した。また磁性の測定を行った結果、 $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ との錯体で強磁性的な相互作用を持つことを見出した。さらにこの強磁性相互作用には $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のスピンの関与していることを明らかにした。

第4章では低温で金属から絶縁体への相転移を起こす BEDT-ATD 部分酸化塩の系について、結晶構造、磁性および偏光反射スペクトルの温度依存性を測定し、結晶中の対アニオンや溶媒の違いの相転移温度に与える影響について解釈を試みた。X線回折および偏光反射スペクトルより絶縁化した相ではらせんの対称性が破れていることを確認し、ドナーの二量化によるパイエルス型の相転移であることを明らかにした。また、この対称性の破れに伴いいくつかの物質では溶媒分子の配向が秩序化することを明らかにした。

参考文献

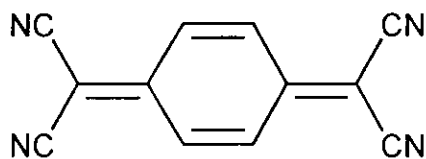
- ¹ H. Akamatu and H. Inokuchi, *J. Chem. Jpn.*, **18**, 840(1950);
H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168(1954).
² D. O. Cowan and F. M. Wiygul, *Chem. Eng. News*, **64**(29), 28(1986);
M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355(1991).
³ D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408(1960);
L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374(1962);
D. S. Acker and D. C. Blomstrom, U. S. Patent No. 3162641, 1962.
⁴ H. Enders, *Extended Linear Chain Compounds* (3) ed. J. S. Miller, Plenum Press, New York, 263(1983).
⁵ L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374(1962);
L. R. Melby, *Can. J. Chem.*, **43**, 1448(1965);
I. F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi A*, **12**, 9(1972);
J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79(1979).
⁶ F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453(1970).
⁷ E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5290(1964);
H. Prinzbach, H. Berger and A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 435(1965);
K. M. Pazdro, *Rocz. Chem.*, **43**, 1089(1969);
S. Hünig, H. Schlaf, G. Kiesslick, D. Schentzow, *Tetrahedron Lett.*, 2271(1969);
A. Takamizawa, K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **17**, 1931(1969);
D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.*, 2633(1970).
⁸ F. Wudl, D. Wobschall and E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 670(1972);
F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1962(1975).
⁹ J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr. and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948(1973).
¹⁰ S. Etemad, *Phys. Rev.*, **B13**, 2254(1976).
¹¹ T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips and D. O. Cowan, *Acta Cryst.*, **B30**, 763(1974).
¹² P. A. Lee, T. M. Rice and P. W. Anderson, *Solid State Commun.*, **14**, 703(1974);
G. Shirane, S. M. Shapiro, R. Comes, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B14**, 2325(1976).
¹³ R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford Univ. Press, London, 1955.

- ¹⁴ R. Comès, G. Shirane, S. M. Shapiro, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B14**, 2376(1976);
J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, R. Comès, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 437(1976);
S. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Comès, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B16**, 1468(1977);
R. Comès, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1518(1975);
W. D. Ellenson, R. Comès, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **20**, 53(1976);
W. D. Ellenson, S. M. Shapiro, G. Shirane and A. F. Garito, *Phys. Rev.*, **B16**, 3244(1977).
¹⁵ E. M. Engler and V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7376(1974).
¹⁶ K. Bechgaard, D. O. Cowan and A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937(1974);
A. Moradpour, V. Peyrussan, I. Johansen and K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **48**, 388(1983).
¹⁷ D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41**, 95(1980);
N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling and K. Bechgaard, *Acta Cryst.*, **B37**, 1236(1981).
¹⁸ K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen and J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2440(1981);
K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen and C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 852(1981);
G. Rindorf, H. Soling, N. Thorup and K. Bechgaard, *Acta Cryst.*, **B38**, 2805(1982).
¹⁹ A. Andrieux, D. Jérôme and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **42**, 87(1981);
J. P. Pouget, R. Moret, R. Comes, K. Bechgaard, J. M. Fabre and L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, 129(1982).
²⁰ J. P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard and J. M. Fabre, *Phys. Rev.*, **B27**, 5203(1983);
J. P. Pouget, R. Moret, R. Comes and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **42**, 543(1981).
²¹ G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi and H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, **42**, 557(1982).
²² S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270(1983).
²³ É. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov, *JETP Lett.*, **39**, 12(1984);
J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Capps, F.

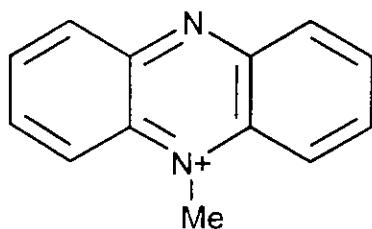
- Behroozi, L. N. Hall, K. D. Carlson and G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **23**, 3839(1984);
 É. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, D. N. Fedutin, L. P. Rozenberg, E. M. Sogomonyan, R. M. Lobkovskaya, V. N. Laukhin, A. A. Ignat'ev, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **42**, 167(1985);
 H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak and J. E. Schirber, *Inorg. Chem.*, **24**, 2465(1985);
 T. Ishiguro and K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Solid State Science 88, Springer-Verlag(1990);
 J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini and M. -H. Whangbo, *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, New Jersey (1992).
²⁴ W. Knop, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **43**, 111(1842).
²⁵ K. Krogmann and H. D. Hausen, *Z. Anorg. Chem.*, **358**, 67(1968);
 K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 35(1969).
²⁶ "One-dimensional conductors" Ed. by S. Kagoshima (in Japanese) Syokabo(Tokyo) **Chapter4**(1982);
 J. R. Ferraro and J. M. Williams "Introduction to Synthetic Electrical Conductors" (Academic Press, Inc. 1987) **Chapter 4**.
²⁷ J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 49(1968);
 H. B. Gray, *Transition Met. Chem.*, **1**, 239(1965);
 G. N. Schrauzer, *Transition Met. Chem.*, **4**, 299(1968);
 R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295(1970);
 R. P. Burns and C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 303(1979).
²⁸ P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark and A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.*, **110**, 115(1991);
 R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse and E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.*, **117**, 99(1992).
²⁹ L. Alcacer and A. H. Maki, *J. Phys. Chem.*, **78**, 215(1974);
 A. E. Underhill and M. M. Ahmad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 67(1981);
 M. M. Ahmad and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1065(1982).
³⁰ E. A. Perez-Albuerene, L. C. Isett and R. K. Haller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 417(1977);
 L. C. Isett, D. M. Rosso and G. L. Bottger, *Phys. Rev.*, **B22**, 4739(1980).

- ³¹ M. M. Ahmad, D. J. Turner, A. E. Underhill, C. S. Jacobsen, K. Mortensen and K. Carneiro, *Phys. Rev.*, **B29**, 4796(1984).
- ³² M. Bosseau, L. Valade, J.-P. Legros, M.-F. Bruniquel, P. Cassoux, M. Garbauskas and L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1908(1986);
L. Brossard, M. Ribault, L. Valade and P. Cassoux, *Physica B*, **143**, 378(1986).
- ³³ A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan. *Nature*, **350**, 600(1991).
- ³⁴ P. W. Stephen, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Karner, F. Deiderich and K. Holczer, *Nature*, **351**, 632(1991).
- ³⁵ *Electronic Properties of Fullerenes*, ed. H. Kuzmany, J. Fgink, M. Mehring and S. Roth, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- ³⁶ W. A. Little, *Phys. Rev.*, **A134**, 1416(1964).
- ³⁷ N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 416(1949);
J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London*, **A281**, 401(1964)
- ³⁸ D. Jérôme and H. J. Schultz, *Adv. Phys.*, **31**, 299(1982).
- ³⁹ R. L. Greene and G. B. Street, *Science*, **226**, 651(1984).
- ⁴⁰ S. Mazumdar and S. N. Dixit, *Phys. Rev.*, **B34**, 3683(1986), and references therein.
- ⁴¹ J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London*, **A276**, 238(1963).
- ⁴² E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1445(1968).
- ⁴³ J. T. Gammel and D. K. Campbell. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 71(1988).
- ⁴⁴ Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi and M. Sano, *Chem. Lett.*, 419(1992);
M. Sallé, M. Jubault, A. Gaugues, K. Boubekeur, M. Fourmigué, P. Batail and E. Canadell, *Chem. Mater.*, **5**, 1196(1993).
- ⁴⁵ H. Tajima, M. Arifuku, T. Ohta, T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, H. Mori and S. Tanaka, *Synthetic Metals*, **71**, 1951(1995);
K. Takimiya, A. Ohnishi, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 766(1994).
- ⁴⁶ N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 677(1968).
- ⁴⁷ R. Micnas, J. Ranninger and S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 113(1990).
- ⁴⁸ P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953(1975).
- ⁴⁹ C. S. Ting, K. L. Nagai and C. T. White. *Phys. Rev.*, **B22**, 2318(1980).
- ⁵⁰ J. S. Miller and A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.*, **20**, 2(1976);
E. Salje and B. Guttler. *Philos. Mag.*, **B50**, 607(1984);

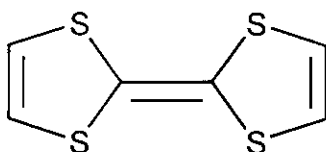
S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Phase transitions*, 8, 95(1987);
K. Yakushi, L. J. Launchlan, G. B. Street and J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, 81,
4133(1984).



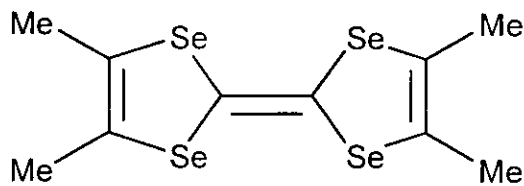
TCNQ : 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane



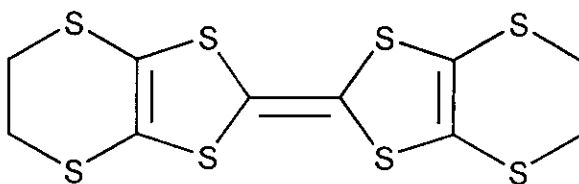
NMP : *N*-methylphenazinium



TTF : tetrathiafulvalene

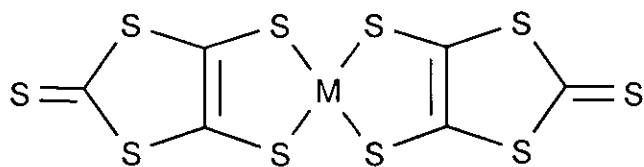


TMTSF : tetramethyltetraselenafulvalene

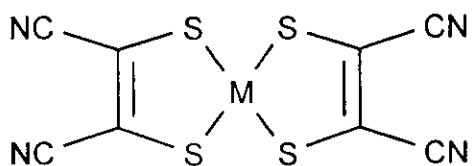


BEDT-TTF : bis(ethylenedithio)-TTF

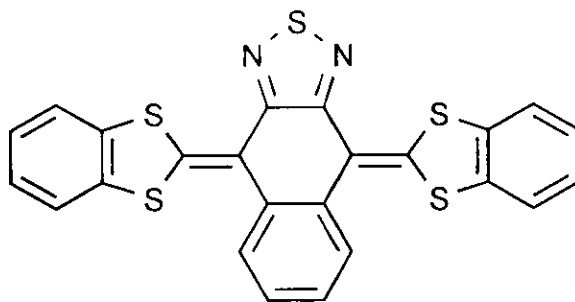
図 1. 文中のアクセプターおよびドナー分子の構造



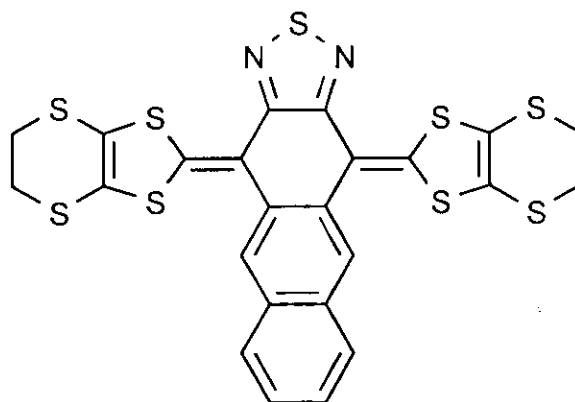
M(dmit)₂
dmit : dimercaptoisotrithione



M(mnt)₂
mnt : maleonitriledithiolate

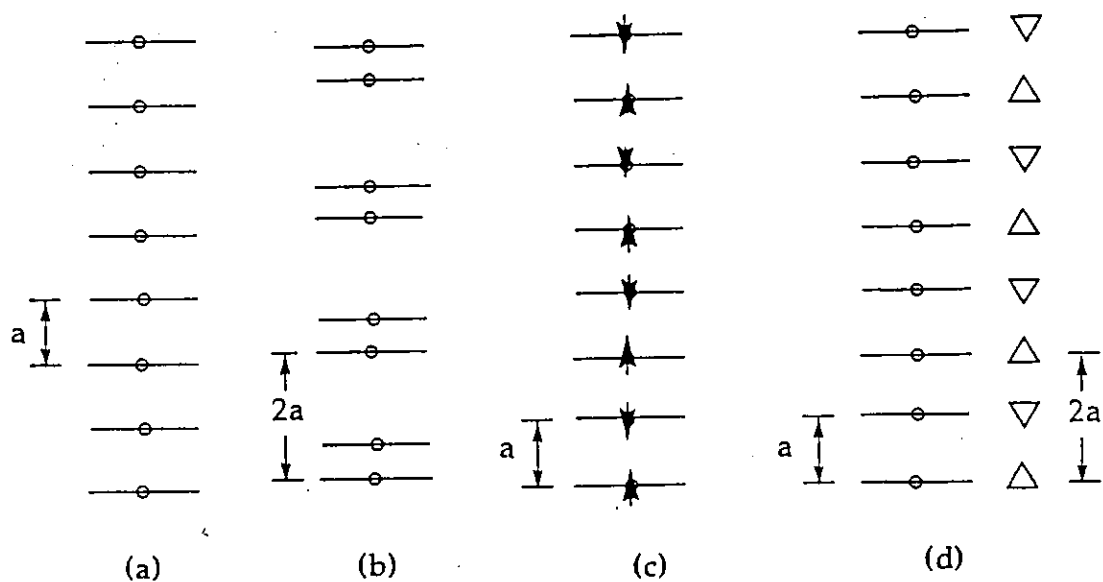


BDNT :
4,9-bis(1,3-benzodithiol-2-ylidene)-4,9-dihydro-1,2,5-thiadiazole



BEDT-ATD :
4,11-bis(4',5'-ethylenedithio-1',3'-dithiol-2'-ylidene)-4,11-dihydroanthra[2,3-c][1,2,5]thiadiazole

図1. 文中のアクセプターおよびドナー分子の構造 (続き)



⊗2. Several possible configurations of a half filled one-dimensional stack of molecules : (a) metal with uniform lattice constant a ; (b) insulator with dimerization resulting from a Peierls transition; (c) SDW insulator with spin periodicity caused by Coulomb interactions; (d) insulator with periodicity caused by ordering of nonsymmetric anions.
 (Redrawn from R. L. Green and G. B. Street, *Science*, 1984, 226, 651)

第2章

非平面ドナー分子 BDNT の無機アニオン塩

K. Yakushi, J. Dong, M. Uruichi, and Y. Yamashita
Spectroscopic Studies on BDNT Having a Property
of One-step Two-electron Oxidation:
BDNT⁰, BDNT¹⁺, and BDNT²⁺
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **284**, 223(1996).

2.1 序論

BDNT(4,9-bis(1,3-benzodithiol-2-ylidene)-4,9-dihydronaphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole)は非平面のバタフライ構造を持つ電子供与性の分子である。¹ この非平面性はジチオール環の S 原子とチアジアゾール環の N 原子間に働く引力と、ジチオール環の S 原子とナフタレン環の *peri*-H 原子間に働く反発力の競争で起こる。ふたつのジチオール環の間を π 共役で拡張したことにより on-site クーロン反発は減少する。その効果により第 1 酸化電位および第 2 酸化電位が非常に近く一つの酸化波として現われる独特の電気化学的物性を示す。酸化波の幅の解析より、第 1 酸化電位および第 2 酸化電位の電位差は 0.024eV と見積もられる。² 第 1 酸化電位および第 2 酸化電位が非常に近いため、安定なモノカチオンおよびジカチオンの電荷移動塩が比較的容易に単離できる。そのように 1 価と 2 価の塩をとともに安定に生じる分子は多くない。通常は 1 価か 2 価のいずれかの塩が安定になる。一段階で二電子酸化をすることからジカチオンの方がモノカチオンよりも安定であると考えられ、固体状態での negative - U 状態³ の可能性が期待される。一段階二電子酸化は立体障害の大きな分子でしばしば観測されており、通常分子構造が大きく変形することによってジカチオンの状態を安定化している。

negative - U の固体状態にある物質は通常の Mott-Hubbard 型の非金属状態をとるのか、0 価と 2 価の間の混合原子価状態をとるのか、あるいは温度または圧力によって相転移を伴いこれらの両方の状態をとり得るのかといった問題が考えられ、非常に興味深い系である。また二次元的なモノカチオン塩を作ることができれば基底状態として金属状態もとりうる。さらに電流担体として 2+ (電子対) となるパイポーラロンの状態を作れるかということも興味深い問題である。しかし明らかに negative - U 状態であるとされた有機電荷移動結晶はまだ見つかっていない。

BDNT はさまざまな無機アニオンとの塩を生じる。モノカチオンの物性に関しては PF₆ 塩を用いてさまざまな方法で研究されている。例えばこのモノカチオン状態の不安定性は、アセトニトリル溶液中での BDNT⁺モノカチオンの不均化反応として現われ、次式のように BDNT⁺は BDNT⁰と BDNT²⁺に容易に不均化する。⁴



BDNT - PF₆ および ClO₄ 塩で明らかにされた結晶の構造は、BDNT 分子が規則的に重なった擬一次元の half-filled の系である。half-filled 一次元 Hubbard の系は理論的にも実験的にも広く研究されている。

この章では BDNT とさまざまな無機アニオンとの組み合わせで電解酸化による電荷移動塩を合成した結果について述べる。BDNT は電気化学的実験によって CH₂Cl₂ 溶

液中+0.83V vs. SCE で一段階で二電子の酸化を受けることが分かっている。しかし支持電解質として無機アニオン存在下で電解酸化を行うと、BDNT とアニオンの組成比が 1 : 1 のモノカチオン塩と 1 : 2 のジカチオンの塩がともに安定に得られる。残念ながらこれらの塩は結晶が成長せず、これまでに ClO₄ の 1 : 1 塩および 1 : 2 塩、PF₆ の 1 : 1 塩しか構造解析されていない。より広く物性を比較検討するためにも、その他のアニオンとの組み合わせによる塩の合成が必要である。今回得られた BDNT⁰、BDNT¹⁺および BDNT²⁺の塩の固体状態での分光学的帰属を行い、無機塩の物性の違いを比較検討した。これらの塩を研究することで単純な非平面なラジカル塩の領域の広がることが期待される。また SbF₆ との 1 : 1 および 1 : 2 塩の結晶構造解析の結果について述べる。

2.2 実験

合成

BDNT は分子科学研究所、山下博士の合成したものをそのまま用いた。溶媒は全て蒸留精製して用いた。15ml CH₂Cl₂ 中 TBA - X (TBA=*n*-tetrabutylammonium ; X=対アニオン) を支持電解質 (10mmol/l) として BDNT (0.7mmol/l) を定電流 (2 μ A) で電解酸化する。結晶の成長具合を見て 3 日から 1 週間後に陽極白金線に生じた生成物を濾別し CH₂Cl₂ で洗う。

測定装置

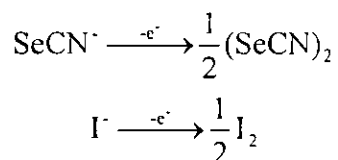
IR スペクトルは日本分光製 JASCO FT/IR-VM7 を用いて KBr 錠剤法で測定した。X線回折データは室温で理学 AFC-5S または Enraf-Nonius CAD4 を用いて測定した。結晶構造解析は直接法を用いて解き、SHELX86 と teXsan ソフトを用いて full-matrix 最小自乗法により精密化した。

2.3 結果

2.3.1 電解酸化による無機アニオン塩の合成

1. 直線型アニオン塩の合成の試み

支持電解質として TBA - X (X=SeCN⁻、I⁻、I₃⁻) 存在下 BDNT の電解酸化を試みた。溶液の色はもとのままで変化しなかった。これは用いたアニオンの酸化電位の方が BDNT の酸化電位よりも低いため、次式の反応によりアニオンのみが酸化されてしまったことによるものである。



2. 四面体型アニオン塩の合成

支持電解質として TBA - X (X=BF₄⁻、ClO₄⁻、IO₄⁻、ReO₄⁻) 存在下 BDNT の電解酸化を試みた。溶液の色は黄色から緑色、青色さらに赤色へと変わった。さらに酸化を続けると溶液の色が薄くなりやがて無色になった。この溶液の色の変化が BDNT の電解酸化反応における特徴で、電荷の変化の度合いを明確に反映していることがこれまでの溶液スペクトルの実験により明らかになっている。⁵ 溶液の色の変化による BDNT の酸化の傾向は常に似ているものの結晶の収率は対アニオンによって異なる。BF₄ の場合非常に結晶性が悪く、青色微結晶が単離できたのは一度だけであった。一方 ClO₄ では溶液の色が濃い緑色になったところで結晶化が起り、青紫色の針状微結晶が析出して溶液の色は薄くなっていった。IO₄ および ReO₄ では色の変化が早く進み、赤褐色の微結晶を生じる。ReO₄ では同じバッチに黒色の微結晶も見られる。これらの塩は非常に収量が少なく、元素分析を精度よく測れるだけの量を得ることができなかった。

| 元素分析 | C | H | N | |
|------|-------|------|------|---|
| 理論値 | 29.14 | 1.22 | 2.83 | (BDNT - (ReO ₄) ₂ として計算) |
| 実測値 | 26.87 | 1.36 | 2.63 | |

3. 八面体型アニオン塩の合成

支持電解質として TBA - X (X=PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻) 存在下 BDNT の電解酸化を試みた。溶液の色は黄色から緑色、青色さらに赤色へと変わった。さらに酸化を続け

ると溶液の色が薄くなった。これらの塩は四面体型アニオンを用いたときに比べ結晶性がよい。また酸化を続ける時間の違いにより色の異なる生成物が得られる。PF₆ 塩についてはすでに帰属がされており、組成比 1 : 1 のモノカチオン塩が青色の結晶、1 : 2 のジカチオン塩が赤褐色の結晶として生じる。今回の合成で AsF₆ と SbF₆ でも色の異なる生成物が得られた。さらに SbF₆ では構造解析が可能な大きさの塩が両方の色で得られ、組成比の異なることが確かめられた。それらの構造については後述する。

PtCl₆²⁻を用いた電解酸化反応は上ほど単純ではなく、溶液の色は黄色から黄緑色に変わった後再び黄色に戻った。陽極側には黒色微結晶と赤褐色針状晶が混合物として析出した。Pt^{IV}Cl₆²⁻アニオンが BDNT を酸化して自らは還元される次式のような反応が起こることが想定されるため、Pt^{II}Cl₄²⁻を支持電解質として用いた電解酸化を行い比較した。



Pt^{II}Cl₄²⁻を用いた場合、始め橙色だった溶液の色が赤色に変化するものの結晶は析出してこなかった。Pt^{II}Cl₄²⁻塩として結晶化せず溶液の色も違うことから、前の反応で析出した塩は PtCl₆²⁻を対アニオンとしていると考えられる。

電解酸化法では同じバッチに明らかに色の異なる結晶が生じてしまうのを避けることができない。そしてそれらを全て分離することはきわめて困難である。この後の観測については組成の異なるものが混入している可能性を含めて検討していく。元素分析の結果はそれでも SbF₆ 塩でよい一致を示している。

| 元素分析 | C | H | N | |
|------|-------|------|------|---|
| 理論値 | 37.02 | 1.55 | 3.6 | (BDNT - (PF ₆) ₂ として計算) |
| 実測値 | 36.31 | 1.92 | 3.52 | |
| | C | H | N | |
| 理論値 | 33.27 | 1.4 | 3.23 | (BDNT - (AsF ₆) ₂ として計算) |
| 実測値 | 36.29 | 2.02 | 3.59 | |
| | C | H | N | |
| 理論値 | 39.79 | 1.67 | 3.87 | (BDNT - (SbF ₆) ₂ として計算) |
| 実測値 | 39.70 | 1.89 | 3.92 | |

| | C | H | N | |
|-----|-------|------|------|----------------------------------|
| 理論値 | 32.16 | 1.35 | 3.12 | (BDNT - PtCl ₆ として計算) |
| 実測値 | 37.01 | 2.20 | 3.51 | |

2.3.2 赤外スペクトルによる BDNT の価数の帰属

BDNT の価数が変わると分子構造が変化する。それに伴い赤外スペクトルも変化する。価数の変化と赤外反射の変化の関係についてはこれまでに詳しく調べられている。⁶ 今回得られた赤外スペクトルの結果を図 1 および表 1 にまとめて示す。これまでの研究で BDNT のモノカチオンとジカチオンのスペクトルには特徴となるピークが複数あることが確かめられている。そこでそれらのピークを手がかりに主生成物の組成比を知ることができると考えられる。ただし上で述べたように組成比の異なる塩が同一バッチに生じてしまい分離不可能な場合や対アニオンのピークと偶然重なる場合もある。しかし同じ対アニオンで色の異なる結晶を主生成物として得ることができた ReO₄ と SbF₆ の場合で比較していくと 1100~1000 cm⁻¹ 付近の 2 本のピークと 840 cm⁻¹ 付近のピークに違いが見られた。すなわち、赤褐色の BDNT ジカチオンの塩を主生成物とするスペクトルでは 1073cm⁻¹ のピークと 1022 cm⁻¹ のピークがほぼ同じくらいの強度で現れる。一方青色や黒色の生成物のスペクトルでは 1022 cm⁻¹ のピークの方が少し弱く現れる。また 840cm⁻¹ のピークは BDNT モノカチオンの塩で観測された。さらに最もはっきりした違いは、BDNT 由来のピークと比べたとき対アニオンのピーク強度が 1:1 のときに比べ 1:2 で大きくなることである。この帰属はこれまでの結果と矛盾しない。以上のことからモノカチオン塩は緑~青色、色の濃い場合は紫~黒色の塩として単離され、ジカチオンの塩は赤~赤褐色の塩として得られることが確かめられた。色の違いにより帰属された今回合成単離した塩を表 2 にまとめる。

2.3.3 結晶構造

BDNT 塩でこれまで構造が明らかになっていたのは、中性 BDNT、BDNT - PF₆、BDNT - ClO₄、BDNT - (ClO₄)₂ - CH₂Cl₂ だけである。今回新たに SbF₆ の 1:1 塩および 1:2 塩の結晶構造を得ることができた。表 3 にそれぞれの格子定数を示す。図 2 に示すように SbF₆ の 1:1 塩における BDNT の構造はバタフライ型で、中性 BDNT、BDNT - PF₆、BDNT - ClO₄ のときとよく似ている。図 3 に示すように BDNT⁺ は 2 回らせんで規則的に stack したカラムを形成している。結晶構造は BDNT - PF₆ とほとんど同形であり、対アニオンが PF₆ から SbF₆ に置換された分格子が少し大きくなっている。原子間距離よりカラム間の相互作用はほとんどなく一次元性の強い化合物である。

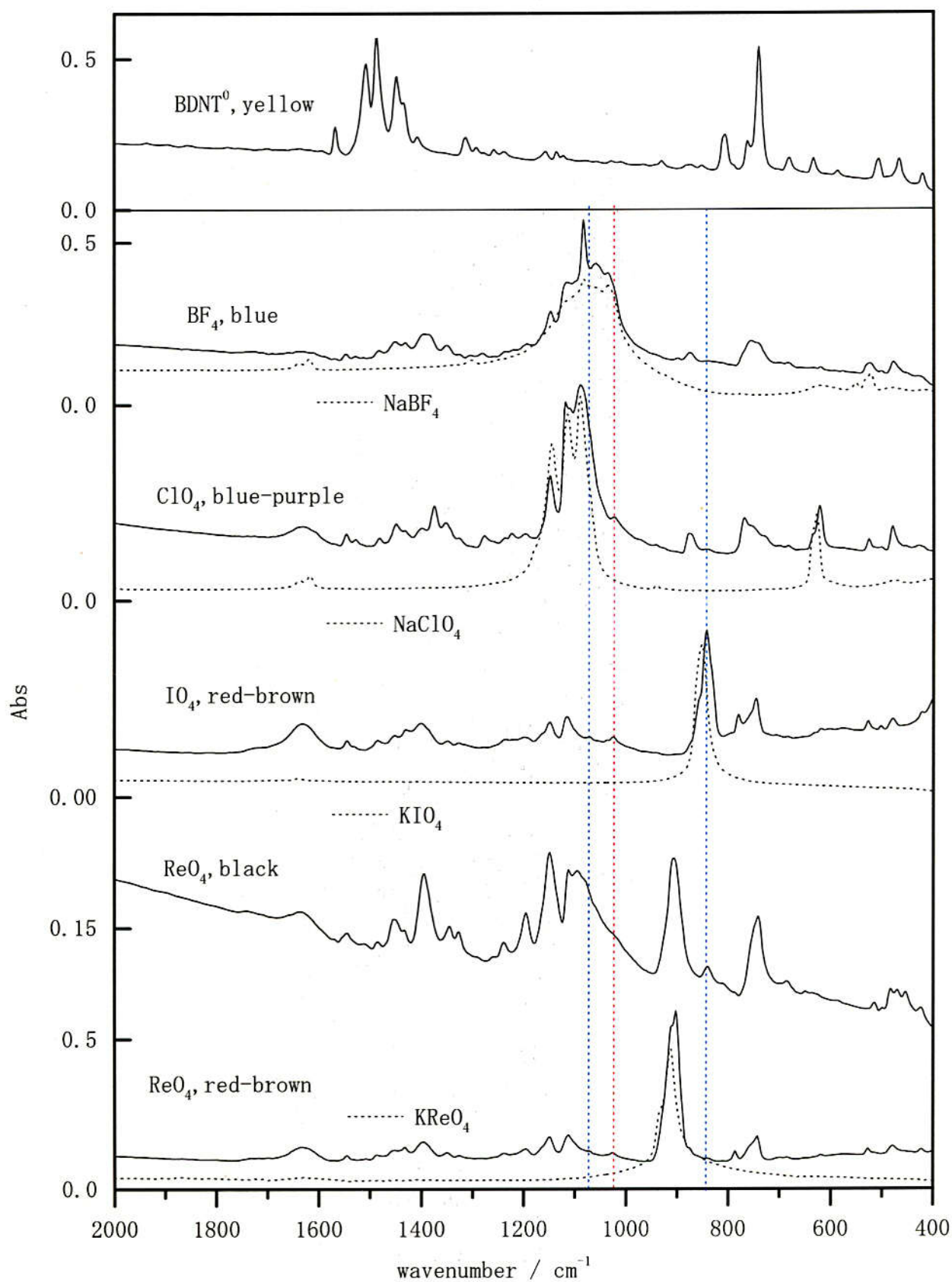


図1. 生成物の赤外スペクトル (KBr錠剤法)

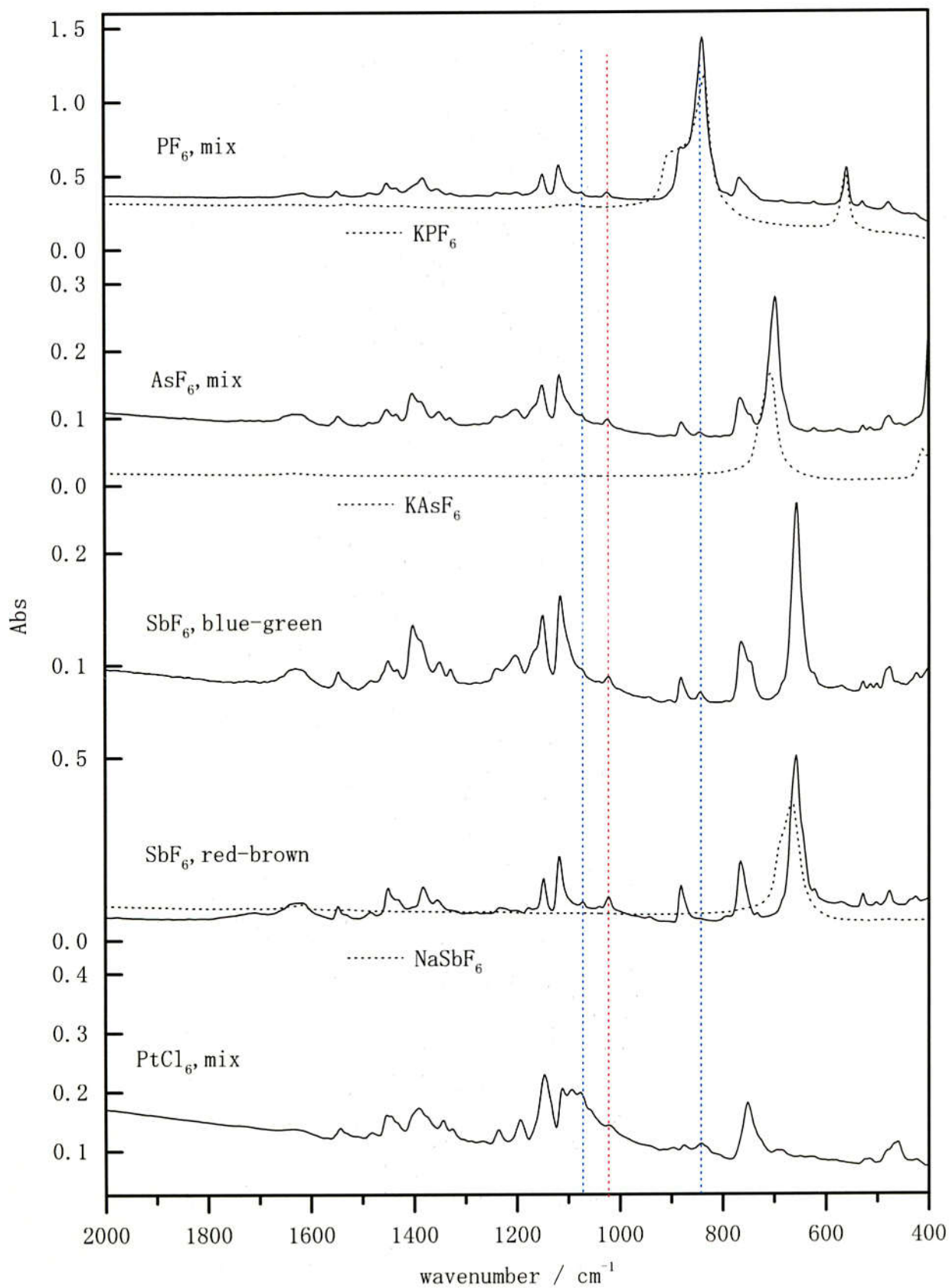
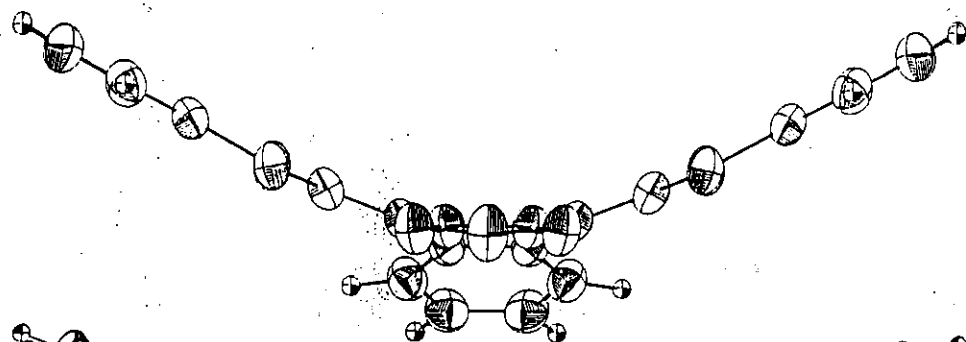
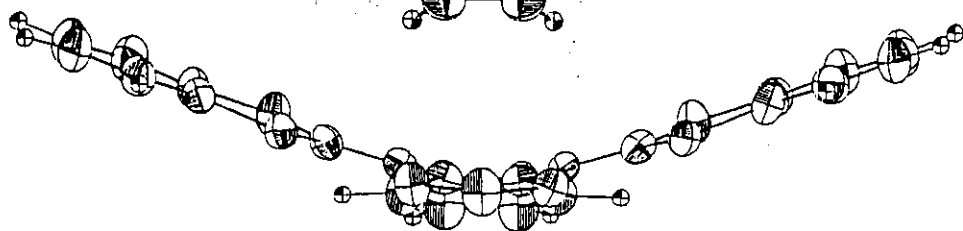


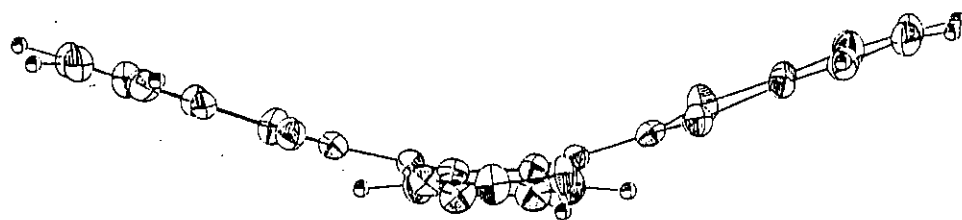
図1. 生成物の赤外スペクトル (続き)



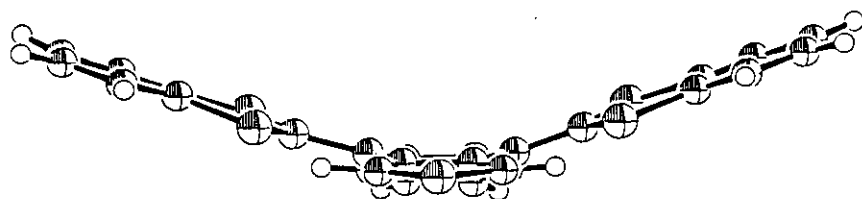
中性BDNT



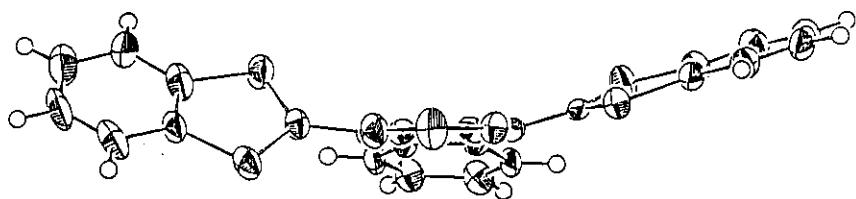
BDNT-PF₆



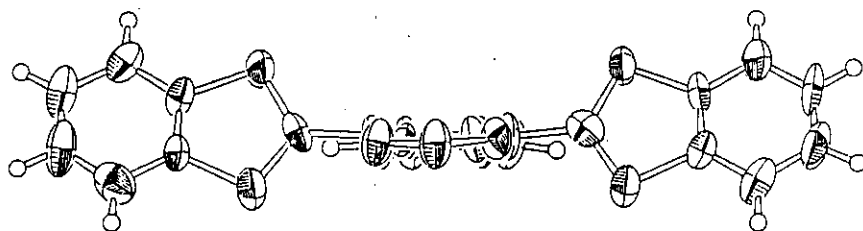
BDNT-ClO₄



BDNT-SbE₆



BDNT-(ClO₄)₂-CH₂Cl₂



BDNT-(SbE₄)₂

図2. BDNT化合物の分子構造

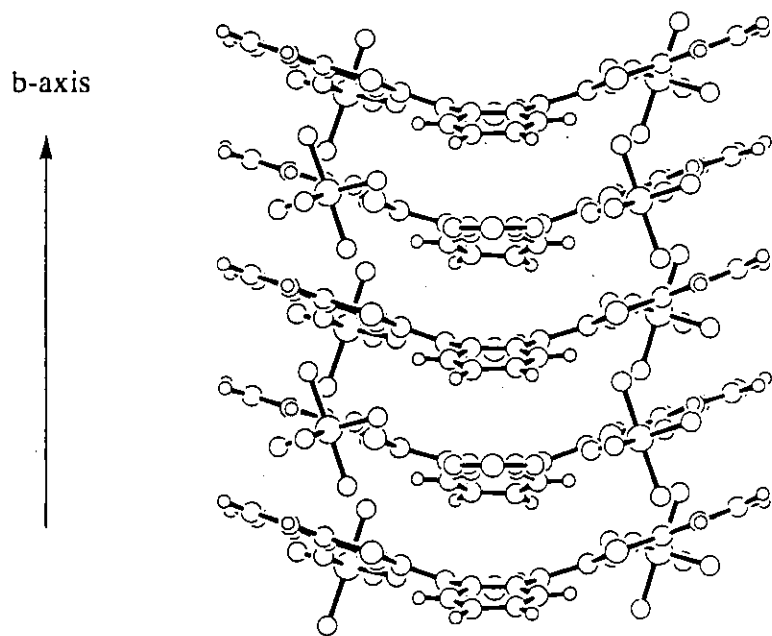
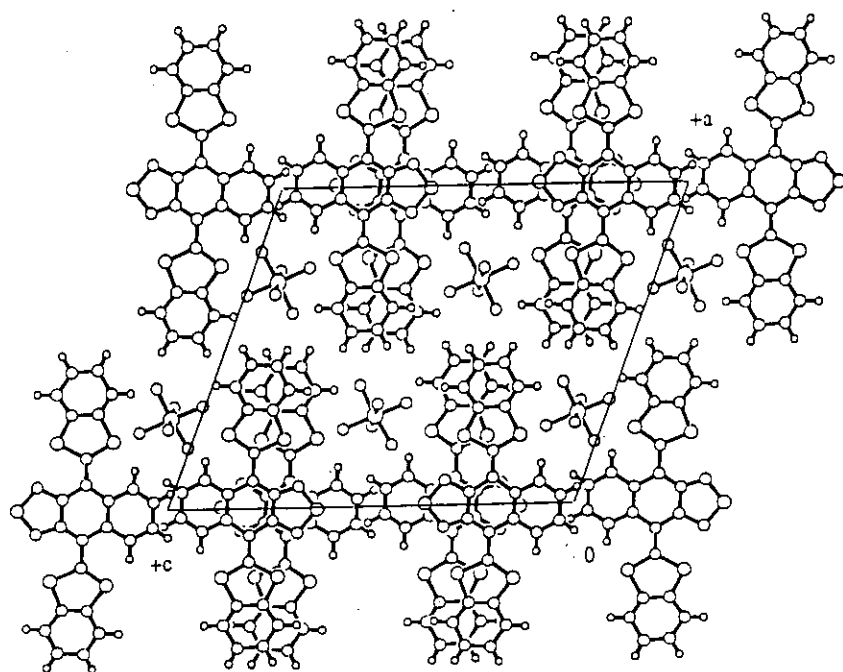


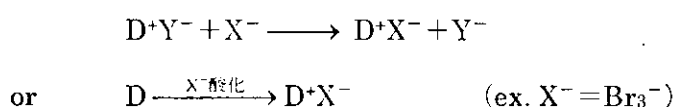
図3. (上) BDNT-SbF₆の結晶構造、および(下)カラム構造

一方 SbF_6 の 1 : 2 塩における BDNT^{2+} はこれまでのバタフライ型と大きく構造が異なっている。図 2 に示すように、ひずみの取れて平面構造となったナフトチアジアゾール環に対して 2 つのジチオール環が 58.7° の角度でねじれた結合をしている。これとバタフライ型の間にあるのが $\text{BDNT} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ における BDNT^{2+} の構造で、図 2 に示すようにジチオール環の一方がバタフライ型のままで、もう一方がねじれた構造になっている。結晶構造は BDNT と SbF_6 の交互積層型であり (図 4)、ドナー分子間の相互作用は見られない。

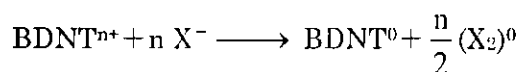
TTF および BEDT-TTF 分子における価数の変化に伴う分子構造の変化の仕方はよく知られており、酸化されると $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の結合距離が長くなる。 BDNT の場合、それに対応する結合はジチオール環とナフトチアジアゾール環を結ぶ結合で、価数が変わると系統的に変化する。中性 BDNT のとき 1.37\AA であった二重結合が、 $\text{BDNT} \cdot \text{SbF}_6$ では $1.45\text{-}1.53\text{\AA}$ に伸び、 π 共役の切れた単結合の $\text{BDNT} \cdot (\text{SbF}_6)_2$ では $1.57\text{-}1.60\text{\AA}$ となった。

2.4 考察

有機ドナーとの塩の合成法としては今回行った電解酸化法の他にも、別の無機アニオンの塩との混合による対アニオンの交換反応による合成や、酸化力のあるアニオン自身でドナー分子を酸化して塩となる方法が考えられる。



しかし直線型アニオン X ($\text{X} = \text{SeCN}^-$, I^- , I_3^-) の場合、 BDNT とアニオンの酸化還元電位より、 X^- から BDNT^{n+} への電荷移動を起こしてともに中性分子となり塩を作らないことが予想された。



そこで支持電解質として X^- 存在下で BDNT を酸化し、溶液中に生じた BDNT^{n+} が X 塩として結晶化し系外に出ることを期待した。残念ながらこの試みは BDNT の酸化電位に達する前にアニオンの方の酸化だけが起こってしまい結晶化に至らなかった。

それ以外の無機アニオンを用いた電解酸化では期待どおりに塩を合成することができた。それぞれのアニオンに対する結晶性の違いにより組成比の異なる塩を生じることが可能である。酸化力のある XO_4^- ($\text{X} = \text{Cl}$, I , Re) の系を用いた場合色の変化は速く進むが収量はさほど変わらない。むしろモノカチオンの塩を主生成物として析出させるためには酸化がゆっくり進む方が望ましいと考えられる。構造解析を行った SbF_6 塩を含め、

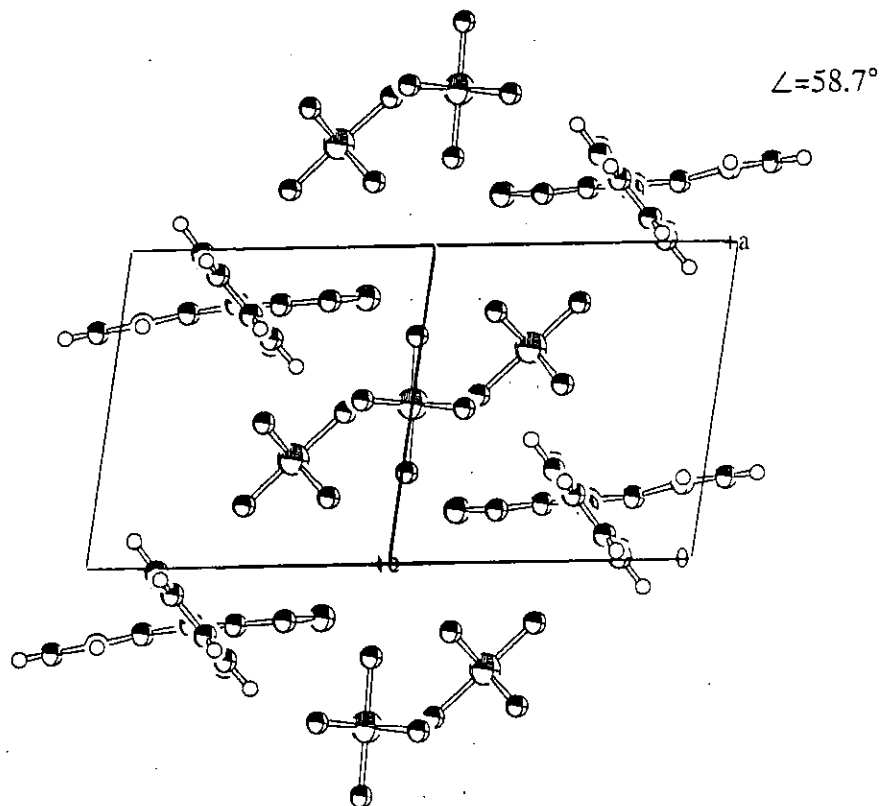
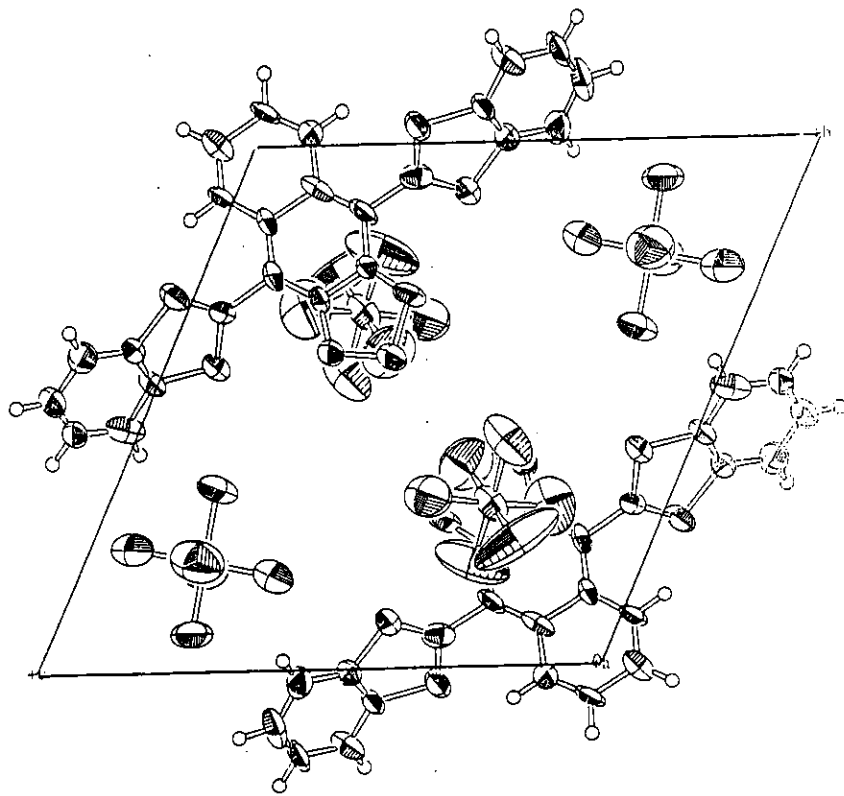


図4. BDNT-(SbF₆)₂の結晶構造

XF_6^- (X=P, As, Sb) を用いた方が質のよい結晶を得る可能性が高い。

結晶構造解析により非常に興味深い結果が得られた。SbF₆ 塩で BDNT²⁺ はジチオール環とナフトチアジアゾール環の間のπ共役が切れてねじれた構造になることが確かめられた。この分子構造の変化はジカチオン状態の安定化に寄与し、一段階二電子酸化の要因となっていると解釈できる。また同じジカチオンでも BDNT · (ClO₄)₂ · CH₂Cl₂ では半分だけが変形していることから、共役の切れた構造がバタフライ型構造に比べ圧倒的に安定であるとは思えない。モノカチオン塩とジカチオン塩がともに安定に単離されることから、二つの構造の安定性がさほど違わないと推測される。これまで単離が試みられていない対アニオンや溶媒の組み合わせの中には、もしかするとバタフライ型の構造のままにジカチオンの塩が得られる可能性が残っている。

参考文献

- ¹ Y. Yamashita and T. Miyashi, *Chem. Lett.*, 661(1988).
- ² Y. Yamashita, K. Ono, S. Tanaka, K. Imaeda and H. Inokuchi, *Adv. Mater.*, 295(1994).
- ³ R. Micnas and J. Ranninger, *Rev. Mod. Phys.*, 62, 113(1990).
- ⁴ J. Dong, K. Yakushi and Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 5, 1735(1995).
- ⁵ K. Yakushi, J. Dong, M. Uruichi and Y. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 284, 223(1996).
- ⁶ J. Dong 博士論文(1996).

表 1

赤外スペクトル (対アニオン、主な生成物の色)

| BF ₄ , blue | ClO ₄ , blue-purple | IO ₄ , red-brown | ReO ₄ , black | ReO ₄ , red-brown |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 1547 w | 1547 w | 1545 m | 1545 w | 1545 w |
| 1483 w | 1483 w | 1485 w | | |
| 1453 w | 1451 w | 1453 w | 1455 w | |
| 1431 w | | 1431 w | | 1433 m |
| 1397 m | 1375 w | 1402 m | 1395 s | 1397 m |
| 1350 w | | 1350 w | 1346 w | |
| | | 1327 w | 1327 w | |
| 1283 w | 1277 w | | | |
| | 1225 vw | 1237 w | 1240 w | |
| | 1196 vw | 1198 w | 1196 m | 1196 w |
| 1148 m | 1149 m ClO ₄ | 1150 m | 1150 s | 1150 m |
| 1115 s BF ₄ | 1119 s ClO ₄ | 1115 m | 1113 s | 1113 m |
| 1084 s BF ₄ | 1090 s ClO ₄ | | 1096 s | |
| | | 1073 w | | 1073 w |
| 1061 s BF ₄ | | | | |
| 1035 s BF ₄ | | | | |
| | | 1026 w | | 1026 w |
| | | | 907 s ReO ₄ | 903 vs ReO ₄ |
| 876 w | 878 w | 843 s IO ₄ | 841 w | |
| 756 m | 770 m | 781 m | | 787 w |
| | | 747 s | 743 m | 743 m |
| | 623 m ClO ₄ | | | |
| 525 w | 527 w | 527 w | | 527 w |
| 478 m | 480 w | 478 w | 482 w | 478 w |

表 1 続き

赤外スペクトル (対アニオン、主な生成物の色)

| PF ₆ , mix | AsF ₆ , mix | SbF ₆ , blue-green | SbF ₆ , red-brown | PtCl ₆ , mix |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1547 w | 1549 w | 1547 w | 1549 w | 1543 w |
| 1485 w | | | 1485 w | 1483 w |
| 1456 w | 1453 w | 1451 w | 1451 w | 1455 w |
| 1431 w | | | | |
| 1397 m | 1385 w | 1402 m | 1383 w | 1391 m |
| 1346 w | | 1350 w | 1356 w | 1345 w |
| 1327 w | | 1329 w | | 1327 w |
| 1237 w | | | 1235 vw | 1237 w |
| 1196 s | | 1204 w | | 1194 m |
| 1150 s | 1150 m | 1150 m | 1148 m | 1148 m |
| 1113 s | 1119 m | 1117 m | 1119 m | 1113 m |
| 1100 s | | | | 1094 m |
| | | | 1073 vw | 1078 m |
| 997 s br | 1024 w | 1022 w | 1022 w | 1022 w |
| | | | | 897 w |
| 878 w | 880 m | 882 w | 882 m | 876 w |
| 841 m PF ₆ | | 845 vw | | 843 w |
| 747 s | 766 m | 766 m | 766 m | 752 m |
| | 698 s AsF ₆ | 656 s SbF ₆ | 658 s SbF ₆ | 694 w |
| 577w | | | | |
| 527 m | 528 w | 529 vw | 529 w | 515 w |
| 484 m | 476 w | 476 w | 476 w | 461 m |

表 2 今回合成された塩

| | 1 : 1 塩 | 1 : 2 塩 |
|----------------------|----------|----------|
| BF_4^- | 青色微結晶 | |
| ClO_4^- | 青紫色針状微結晶 | |
| IO_4^- | | 赤褐色微結晶 |
| ReO_4^- | 黒色微結晶 | 赤褐色微結晶 |
| PF_6^- | 青紫色微結晶 | 赤褐色微結晶 |
| AsF_6^- | 緑色微結晶 | 赤褐色微結晶 |
| SbF_6^- | 青緑色針状微結晶 | 赤褐色針状微結晶 |
| PtCl_6^{2-} | 黒色微結晶 | 赤褐色針状微結晶 |

表 3 BDNT および電荷移動塩の結晶学的データ

| | BDNT | BDNT- PF_6 | BDNT- ClO_4 | BDNT- SbF_6 | BDNT- $(\text{ClO}_4)_2$ - CH_2Cl_2 | BDNT- $(\text{SbF}_6)_2$ |
|--------------------|-----------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---|-----------------------------|
| 空間群 | Pnma | $\text{P2}_1/\text{a}$ | $\text{P2}_1/\text{a}$ | $\text{P2}_1/\text{c}$ | $\text{P}\bar{1}$ | $\text{P}\bar{1}$ |
| $a / \text{\AA}$ | 8.136(1) | 20.755(7) | 19.534(8) | 17.472(4) | 14.087(1) | 8.430(5) |
| $b / \text{\AA}$ | 18.796(3) | 7.216(1) | 7.202(2) | 7.239(7) | 14.587(1) | 14.294(6) |
| $c / \text{\AA}$ | 13.540(1) | 17.095(5) | 16.094(7) | 21.108(3) | 7.535(1) | 14.35(2) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 | 90 | 90 | 92.89(1) | 112.76(7) |
| $\beta / ^\circ$ | 90 | 107.97(1) | 93.30(2) | 110.13(1) | 97.47(1) | 94.77(7) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 | 90 | 90 | 73.44(1) | 94.75(4) |
| $V / \text{\AA}^3$ | 2070.4(4) | 2436(1) | 2264(1) | 2506(1) | 1471.4(2) | 1576(2) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 2 |

表 4-1 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|--|
| 化合物 | BDNT-SbF ₆ |
| Formula | C ₂₄ H ₁₂ N ₂ S ₅ SbF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /c |
| a | 17.472(4) Å |
| b | 7.239(7) Å |
| c | 21.108(3) Å |
| β | 110.13(1) ° |
| V | 2506(1) Å ³ |
| Z | 4 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71069Å) |
| μ(MoKα) | 15.80 cm ⁻¹ |
| 2θ _{max} | 55.0 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 1695 |
| No. of Variables | 343 |
| R, R _w | 0.095, 0.093 |
| Goodness of Fit Indicator | 3.41 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 2.07 e ⁻ /Å ³ , -1.13 e ⁻ /Å ³ |

表 4-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT(SbF₆)

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|-----------|-----------|---------|
| Sb(1) | 0.2907(1) | 0.5249(3) | 0.0718(1) | 4.17(6) |
| S(1) | -0.0063(6) | 0.372(1) | 0.1307(4) | 4.4(2) |
| S(2) | 0.2204(4) | 0.499(1) | 0.2748(3) | 2.5(2) |
| S(3) | 0.2383(5) | 0.508(1) | 0.4167(3) | 3.8(2) |
| S(4) | -0.2206(4) | 0.496(1) | 0.1682(3) | 2.5(1) |
| S(5) | -0.2203(4) | 0.514(1) | 0.3060(3) | 3.3(2) |
| F(1) | 0.258(2) | 0.285(4) | 0.071(1) | 12(1) |
| F(2) | 0.328(2) | 0.765(4) | 0.073(2) | 13(1) |
| F(3) | 0.251(2) | 0.568(5) | 0.140(1) | 14(1) |
| F(4) | 0.330(3) | 0.483(6) | 0.007(2) | 20(2) |
| F(5) | 0.387(1) | 0.464(4) | 0.136(1) | 11.8(9) |
| F(6) | 0.193(2) | 0.584(6) | 0.007(2) | 18(1) |
| N(1) | 0.071(1) | 0.381(4) | 0.199(1) | 4.2(7) |
| N(2) | -0.080(1) | 0.374(3) | 0.160(1) | 3.5(6) |
| C(1) | 0.046(2) | 0.384(4) | 0.252(1) | 2.6(7) |
| C(2) | 0.090(2) | 0.406(4) | 0.318(1) | 2.6(7) |
| C(3) | 0.177(2) | 0.453(4) | 0.340(2) | 4.1(8) |
| C(4) | 0.053(2) | 0.366(4) | 0.368(1) | 3.1(8) |
| C(5) | 0.094(2) | 0.322(4) | 0.434(1) | 3.0(7) |
| C(6) | 0.057(2) | 0.275(5) | 0.480(1) | 4.3(9) |
| C(7) | 0.317(2) | 0.582(4) | 0.331(1) | 2.8(7) |
| C(8) | 0.380(2) | 0.632(4) | 0.309(2) | 3.3(8) |
| C(9) | 0.451(2) | 0.688(6) | 0.357(2) | 7(1) |
| C(10) | 0.460(2) | 0.690(4) | 0.425(2) | 4.2(9) |
| C(11) | 0.393(2) | 0.630(5) | 0.444(1) | 4.1(8) |
| C(12) | 0.319(2) | 0.583(5) | 0.394(1) | 3.3(7) |
| C(13) | -0.041(2) | 0.388(4) | 0.231(2) | 3.2(8) |
| C(14) | -0.087(2) | 0.402(4) | 0.276(1) | 2.4(6) |
| C(15) | -0.168(2) | 0.459(3) | 0.254(1) | 3.5(8) |
| C(16) | -0.036(2) | 0.369(4) | 0.344(2) | 3.6(8) |
| C(17) | -0.071(2) | 0.317(4) | 0.394(1) | 3.4(8) |
| C(18) | -0.027(2) | 0.278(5) | 0.459(1) | 3.7(8) |

表 4-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT(SbF₆) (続き)

| | | | | |
|-------|-----------|----------|----------|--------|
| C(19) | -0.311(1) | 0.578(3) | 0.178(1) | 1.9(6) |
| C(20) | -0.379(2) | 0.625(5) | 0.122(2) | 3.8(8) |
| C(21) | -0.445(2) | 0.675(4) | 0.140(2) | 3.8(8) |
| C(22) | -0.449(2) | 0.696(5) | 0.203(2) | 5(1) |
| C(23) | -0.379(2) | 0.640(5) | 0.256(1) | 4.1(8) |
| C(24) | -0.313(1) | 0.583(4) | 0.243(1) | 2.4(6) |
| H(5) | 0.1537 | 0.3292 | 0.4511 | 3.8 |
| H(6) | 0.0890 | 0.2396 | 0.5270 | 5.4 |
| H(8) | 0.3726 | 0.6230 | 0.2609 | 4.0 |
| H(9) | 0.4962 | 0.7238 | 0.3426 | 7.9 |
| H(10) | 0.5083 | 0.7357 | 0.4576 | 5.0 |
| H(11) | 0.3966 | 0.6187 | 0.4916 | 4.7 |
| H(17) | -0.1297 | 0.3147 | 0.3829 | 4.5 |
| H(18) | -0.0532 | 0.2445 | 0.4918 | 4.6 |
| H(20) | -0.3773 | 0.6181 | 0.0762 | 4.8 |
| H(21) | -0.4947 | 0.7009 | 0.1018 | 4.2 |
| H(22) | -0.4960 | 0.7457 | 0.2103 | 6.3 |
| H(23) | -0.3764 | 0.6399 | 0.3031 | 4.7 |

表 5-1 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | BDNT-(SbF ₆) ₂ |
| Formula | C ₂₄ H ₁₂ N ₂ S ₅ Sb ₂ F ₁₂ |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P1 |
| a | 8.430(5) Å |
| b | 14.294(6) Å |
| c | 14.35(2) Å |
| α | 112.76(7) ° |
| β | 94.77(7) ° |
| γ | 94.75(4) ° |
| V | 1576(2) Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | CuKα (λ=1.54178Å) |
| μ(CuKα) | 175.18 cm ⁻¹ |
| 2θ _{max} | 148.4 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2277 |
| No. of Variables | 406 |
| R, R _w | 0.088, 0.096 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.42 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 1.78 e/Å ³ , -2.09 e/Å ³ |

表 5-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT·(SbF₆)₂

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|--------------|--------------|-------------|---------|
| Sb(1) | 0.50015(25) | 0.21463(14) | 0.78560(15) | 4.86(6) |
| Sb(2) | 0.33069(25) | 0.68379(17) | 0.68365(17) | 6.07(7) |
| S(1) | -0.1622(10) | -0.40072(53) | 0.59974(55) | 5.3(2) |
| S(2) | -0.29948(90) | -0.41231(51) | 0.90864(51) | 4.9(2) |
| S(3) | -0.02662(85) | -0.27731(50) | 1.03400(53) | 4.6(2) |
| S(4) | -0.29973(89) | -0.09056(50) | 0.58807(50) | 4.8(2) |
| S(5) | -0.02556(86) | 0.03429(51) | 0.72281(50) | 4.5(2) |
| F(1) | 0.4853(27) | 0.0749(12) | 0.7539(14) | 9.7(6) |
| F(2) | 0.5209(30) | 0.3546(13) | 0.8164(15) | 10.5(7) |
| F(3) | 0.4779(28) | 0.1851(14) | 0.6512(15) | 9.8(7) |
| F(4) | 0.5161(28) | 0.2433(14) | 0.9241(15) | 9.7(6) |
| F(5) | 0.7174(30) | 0.2178(18) | 0.7986(20) | 12.7(9) |
| F(6) | 0.2825(29) | 0.2047(18) | 0.7825(18) | 11.9(8) |
| F(7) | 0.2100(31) | 0.5643(20) | 0.6687(21) | 13(1) |
| F(8) | 0.4464(27) | 0.7955(19) | 0.6931(28) | 16(1) |
| F(9) | 0.4475(28) | 0.6898(23) | 0.7914(20) | 15(1) |
| F(10) | 0.2130(27) | 0.6678(16) | 0.5663(17) | 10.9(7) |
| F(11) | 0.4768(31) | 0.6072(21) | 0.6096(20) | 14(1) |
| F(12) | 0.1890(30) | 0.7537(26) | 0.7554(25) | 22(1) |
| N(1) | -0.1692(27) | -0.3901(15) | 0.7130(15) | 4.8(6) |
| N(2) | -0.1631(25) | -0.2842(15) | 0.6127(17) | 4.6(6) |
| C(1) | -0.1799(27) | -0.2889(18) | 0.7723(18) | 3.1(6) |
| C(2) | -0.1822(31) | -0.2425(20) | 0.8724(19) | 4.1(7) |
| C(3) | -0.1739(30) | -0.3083(17) | 0.9373(17) | 3.6(6) |
| C(4) | -0.2016(31) | -0.1401(19) | 0.9232(18) | 3.9(7) |
| C(5) | -0.2348(34) | -0.0922(18) | 1.0221(20) | 4.5(7) |
| C(6) | -0.2588(35) | 0.0065(22) | 1.0683(22) | 5.4(9) |
| C(7) | -0.2202(31) | -0.4410(19) | 1.0100(19) | 4.1(7) |
| C(8) | -0.2853(36) | -0.5267(21) | 1.0262(26) | 6.0(9) |
| C(9) | -0.2094(47) | -0.5342(22) | 1.1120(23) | 6(1) |
| C(10) | -0.0788(45) | -0.4714(24) | 1.1760(23) | 6(1) |
| C(11) | -0.0106(34) | -0.3881(21) | 1.1548(20) | 5.0(8) |

表 5-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT·(SbF₆)₂ (続き)

| | | | | |
|-------|-------------|-------------|------------|--------|
| C(12) | -0.0898(33) | -0.3765(19) | 1.0698(19) | 4.3(7) |
| C(13) | -0.1778(33) | -0.2301(18) | 0.7085(19) | 4.2(7) |
| C(14) | -0.1888(35) | -0.1257(20) | 0.7569(23) | 4.7(8) |
| C(15) | -0.1704(31) | -0.0609(18) | 0.6889(20) | 4.3(7) |
| C(16) | -0.1954(30) | -0.0794(19) | 0.8582(23) | 4.3(7) |
| C(17) | -0.2362(36) | 0.0235(20) | 0.9095(21) | 5.0(8) |
| C(18) | -0.2542(34) | 0.0653(18) | 1.0061(22) | 4.8(8) |
| C(19) | -0.2176(33) | 0.0080(19) | 0.5563(19) | 4.2(7) |
| C(20) | -0.2877(37) | 0.0252(23) | 0.4747(20) | 5.5(8) |
| C(21) | -0.2081(44) | 0.1141(29) | 0.4645(24) | 6(1) |
| C(22) | -0.0804(45) | 0.1699(24) | 0.5283(24) | 6(1) |
| C(23) | -0.0127(35) | 0.1518(21) | 0.6088(23) | 5.6(8) |
| C(24) | -0.0857(33) | 0.0675(19) | 0.6221(19) | 4.0(7) |
| H(5) | -0.241 | -0.134 | 1.062 | 5.5 |
| H(6) | -0.278 | 0.037 | 1.141 | 6.9 |
| H(8) | -0.375 | -0.576 | 0.981 | 7.5 |
| H(9) | -0.254 | -0.589 | 1.130 | 7.1 |
| H(10) | -0.032 | -0.482 | 1.234 | 6.9 |
| H(11) | 0.085 | -0.341 | 1.196 | 5.9 |
| H(17) | -0.252 | 0.064 | 0.869 | 6.1 |
| H(18) | -0.264 | 0.138 | 1.037 | 5.6 |
| H(20) | -0.382 | -0.019 | 0.428 | 6.8 |
| H(21) | -0.248 | 0.133 | 0.409 | 7.4 |
| H(22) | -0.031 | 0.229 | 0.517 | 6.9 |
| H(23) | 0.081 | 0.196 | 0.656 | 6.6 |

第 3 章

非平面ドナー分子 BDNT と 平面アニオン分子 $[M(\text{mnt})_2]$ の電荷移動塩

M. Uruichi, K. Yakushi, Y. Yamashita and J. Qin

Charge-transfer salts of $M(\text{mnt})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) with BDNT:
ferromagnetic interactions in conductive $(\text{BDNT})_2 \cdot [\text{Ni}(\text{mnt})_2]$

J. Mater. Chem., **8**, 141(1998).

3.1 序論

前章で述べたように BDNT は非平面のバタフライ構造を持つ電子供与性の分子である。ふたつのジチオール環の間を π 共役で拡張したことにより on-site クーロン反発は減少する。そのため第1酸化電位および第2酸化電位が非常に近く一つの酸化波として現われる独特の電気化学的特徴を示す。第1酸化電位および第2酸化電位が非常に近いので、安定なモノカチオンおよびジカチオンの電荷移動塩が単離できる。一段階で二電子酸化をすることからモノカチオンは中性分子やジカチオンよりも不安定であると考えられ、固体状態での negative-U 状態¹の可能性が期待される。BDNT - PF₆ モノカチオンラジカル塩でさまざまな物理的性質が調べられており、半導体的挙動を示す擬一次元的な half-filled の Hubbard 系であることが分かっている。結晶中で BDNT 分子は規則的に stack しており、このカラム構造がよい電気伝導性をもたらしている。

また一方で、bis(maleonitriledithiolate)metalate [M(mnt)₂]は良く知られた錯アニオンである。さまざまな有機ドナーや無機カチオンと [M(mnt)₂]との組み合わせの塩が数多く合成されており、半導体や金属的な電気伝導性を持つ化合物が知られている。さらに [M^{III}(mnt)₂]⁻ (M=Ni, Pd, Pt) で中心金属は d⁷の状態となるため磁性の点からも興味深い物質である。

表 1 にあるように電気化学的研究より [M(mnt)₂](2-/1-)の酸化還元電位²は BDNT の(2+/0)のそれよりも低く、これらの組み合わせで [M(mnt)₂]²⁻から BDNT²⁺への電荷移動が容易に起こると予想される。この大きな平面性アニオンと BDNT を組み合わせることで、新たな分離積層型の BDNT 電荷移動塩が得られると期待される。これは BDNT が非平面な分子であり、平面な分子である [M(mnt)₂]との間には交互積層構造をとるのを妨げると考えられるからである。一方で [M(mnt)₂]自身も積層構造をとることが可能であり、これらの塩を研究することで単純な非平面なラジカル塩の領域の広がることが期待される。さらに [M(mnt)₂]の中心金属のスピン状態から期待される磁気的性質についてはいろいろな可能性が考えられ、非常に楽しみな化合物である。この論文ではこれらの電荷移動錯体の構造と磁性および電気伝導性について述べる。

3.2 実験

合成

中性の BDNT および $\text{BDNT}(\text{SbCl}_6)_2$ は分子科学研究所、山下博士の合成したものをそのまま用いた。 $(\text{TBA})_n[\text{M}(\text{mnt})_2]$ ($\text{TBA} = n$ -tetrabutylammonium ; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, n = 2$; $\text{M} = \text{Au}, n = 1$) および $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は中国武漢大学、秦博士の合成したものをそのまま用いた。溶媒は全て蒸留精製して用いた。

a. $(\text{BDNT})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$

以下の 2 通りの方法を試みた。生成物はいずれも同じで単結晶は得られなかった。

1. 等モルの $\text{BDNT}(\text{SbCl}_6)_2$ と $(\text{TBA})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ の CH_3CN 溶液を混合する。直ちに黒色沈澱が生じる。濾別し CH_3CN で未反応物を洗い、その後 CH_2Cl_2 で中性の BDNT を洗う。
2. CH_3CN を溶媒として H 字管を用いた拡散法を試みた。約 2 週間後、H 字管の連結部の中間で黒色沈澱が生じた。濾別し CH_3CN その後 CH_2Cl_2 で洗う。

| 元素分析 | | C | H | N |
|------|-----|-------|------|------|
| Ni | 理論値 | 51.09 | 1.82 | 8.51 |
| | 実測値 | 50.35 | 1.26 | 8.07 |

b. $(\text{BDNT})[\text{M}(\text{mnt})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)

以下の 2 通りの方法を試みた。生成物はいずれも同じで単結晶は得られなかった。

1. 等モルの $\text{BDNT}(\text{SbCl}_6)_2$ と $(\text{TBA})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ の CH_3CN 溶液を混合する。直ちに黒色沈澱が生じる。濾別し CH_3CN その後 CH_2Cl_2 で洗う。
2. CH_3CN を溶媒として H 字管を用いた拡散法を試みた。約 2 週間後、H 字管の連結部の中間で黒色沈澱が生じた。濾別し CH_3CN その後 CH_2Cl_2 で洗う。

| 元素分析 | | C | H | N |
|------|-----|-------|------|------|
| Pd | 理論値 | 43.90 | 1.38 | 9.60 |
| | 実測値 | 43.67 | 1.71 | 9.11 |
| Pt | 理論値 | 39.87 | 1.25 | 8.72 |
| | 実測値 | 39.10 | 1.57 | 7.95 |

c. (BDNT)[Au(mnt)₂]₂

BDNT(SbCl₆)₂ と二倍モルの(TBA)[Au(mnt)₂]の CH₃CN 溶液を混合する。直ちに黒色沈澱が生じる。濾別し、CH₃CN で洗う。黒色粉末の中に黒色単結晶が得られる。これらの生成物は、組成は等しいがその他の物性測定の結果は異なる。

| 元素分析 | C | H | N |
|------|-------|------|------|
| 理論値 | 33.29 | 0.84 | 9.70 |
| 実測値 | 32.67 | 1.60 | 7.33 |

d. (BDNT)[Au(mnt)₂]

CH₂Cl₂ 中(TBA)[Au(mnt)₂]存在下 BDNT を定電流 (2 μA) で電解酸化する。1 週間後黒色の粉末が得られる。濾別し CH₂Cl₂ で洗う。

| 元素分析 | C | H | N |
|------|-------|------|------|
| 理論値 | 39.79 | 1.25 | 8.70 |
| 実測値 | 41.56 | 1.67 | 8.16 |

測定装置

IR スペクトルは日本分光製 JASCO FT/IR-VM7 を用いて KBr 錠剤法で測定した。

X線回折データは室温で理学 AFC-5R を用いて測定した。結晶構造解析は直接法を用いて解き、SAPI91 と teXsan ソフトを用いて full-matrix 最小自乗法により精密化した。粉末 X線回折は MAC Science MXP³VA を用いて測定した。

dc 電気伝導度は QuantumDesign PPMS と Digital Voltmeter Keithley2001 を用いて測定した。(BDNT)[Au(mnt)₂]₂ の八面体型結晶 (0.3x0.15x0.15mm³) の両端に金ペーストを用い二端子法で測定した。その他の生成物は合成した際ろ紙上に堆積した生成物を乾燥後 1.0x0.5x0.02mm³ の短冊状に整形し金ペーストで四端子法で測定した。

ESR スペクトルは Bruker ESP300E X-band spectrometer と Oxford ESR900 cryostat を用いて測定した。

磁化率は SQUID QuantumDesign MPMS-7 および MPMS2 を用いて 2K から 300K の範囲を適した 0.2T または 1T の磁場で測定した。反磁性項の寄与は、中性 BDNT、(TBA)₂[M(mnt)₂](M= Ni, Pd, Pt)、(TBA)[Au(mnt)₂]そして TBA·BF₄ のモル反磁性磁化率を測定し、BF₄ の値に文献値を用いて見積もった。表 2 に用いた反磁性磁化率を示す。

3.3 結果

3.3.1 赤外スペクトル

粉末サンプルの振動バンドの測定結果を BDNT·SbF₆、BDNT·(SbCl₆)₂、TBA·[Au(mnt)₂]、(TBA)₂·[M(mnt)₂]のものと比較し帰属を行った。CN 伸縮振動以外の領域の [M(mnt)₂]に由来するピークは BDNT のピークに比べて弱く、400~1800cm⁻¹の領域で観測されるピークパターンは主に BDNT に依るものである。図 1 に示すように (BDNT)₂[Ni(mnt)₂]および(BDNT)[M(mnt)₂] (M= Pd, Pt, Au)1 : 1 塩のスペクトルはお互いにとても良く似ており、これまでの BDNT⁺モノカチオンの単純塩のスペクトルともよく一致する。

また CN 伸縮振動から[M(mnt)₂]の価数を判断することができる。Best らにより [M(mnt)₂]の -1 価から -3 価まで電荷が変化したときの CN 振動モードのシフトが調べられており、² [M(mnt)₂]²⁻から[M(mnt)₂]⁻に電荷が減ると約 15cm⁻¹高波数側へシフトすると述べられている。[M(mnt)₂](M= Ni, Pd, Pt)の BDNT 錯体の C≡N 伸縮振動数は出発物質のものより高波数シフトしており、(BDNT)·[Au(mnt)₂]⁻のものとはほぼ等しくなっている。このシフトは[M(mnt)₂]²⁻から[M(mnt)₂]⁻に酸化されていることを意味している。表 3 に $\nu(\text{CN})$ 伸縮振動モードを示す。

次に[Au(mnt)₂]錯体を比較していくと、(BDNT)[Au(mnt)₂]₂ 単結晶のスペクトルは BDNT²⁺のものと一致しており、[2+, 1-]の組み合わせと説明される。しかし同一バッチに生じる(BDNT)[Au(mnt)₂]₂ 粉末のスペクトルはこれとは異なり BDNT⁺のものと一致していた。このことは[Au(mnt)₂]が -0.5 価に酸化されたことを示唆している。しかし [Au(mnt)₂]の (1 : 1) 塩と (1 : 2) 塩の CN 振動モードはほとんど同じ波数に現われる。これは[Au(mnt)₂]⁻から[Au(mnt)₂]⁰への酸化では電荷移動の程度を帰属できるほど CN 振動モードがシフトしないためと考えられる。

3.3.2 (BDNT)[Au(mnt)₂]₂ の X線結晶構造

これらの化合物のうち、伝導度は低いものの BDNT と [Au(mnt)₂]の 1 : 2 塩の単結晶を得ることができた。単斜晶系、空間群 C2/c、 $a=20.86(1)\text{\AA}$ 、 $b=16.49(1)\text{\AA}$ 、 $c=15.02(2)\text{\AA}$ 、 $\beta=115.41(4)^\circ$ 、 $Z=4$ 、 $R=0.052$ 。詳しい結晶学的データを表 4 に示す。図 2a に X線結晶構造解析の結果を示す。BDNT と [Au(mnt)₂]は予想通り分離積層型でそれぞれ c 軸に沿ってスタックしている。カラムをそれぞれの成分ごとに分けたものを図 2b および c に示す。BDNT はバタフライ構造ではなく、図 3 に示すように両側のジチオール環が内側のナフトチアジアゾール環に対し 54.7° の二面角でねじれた構造をとっている。ジチオー

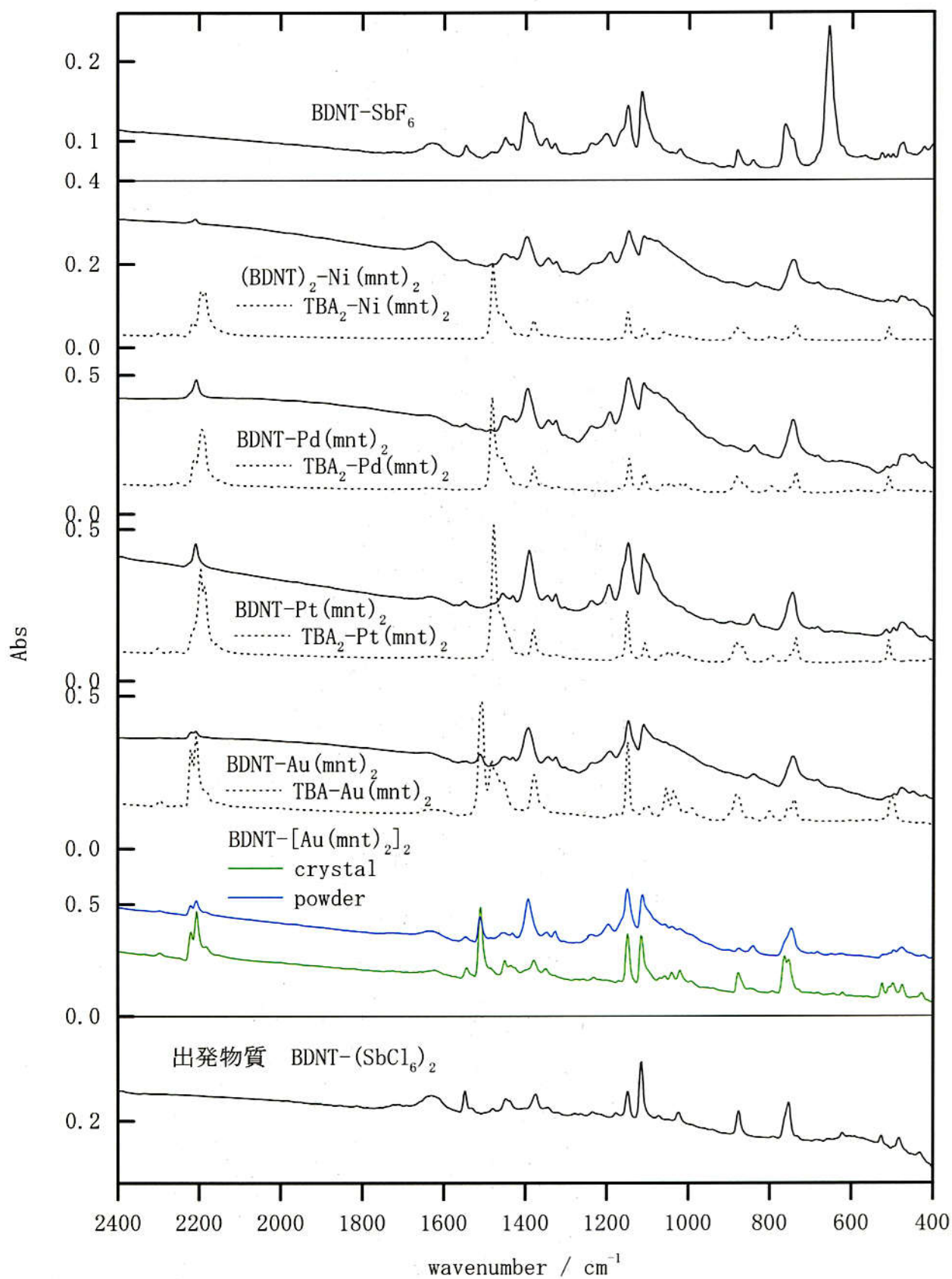
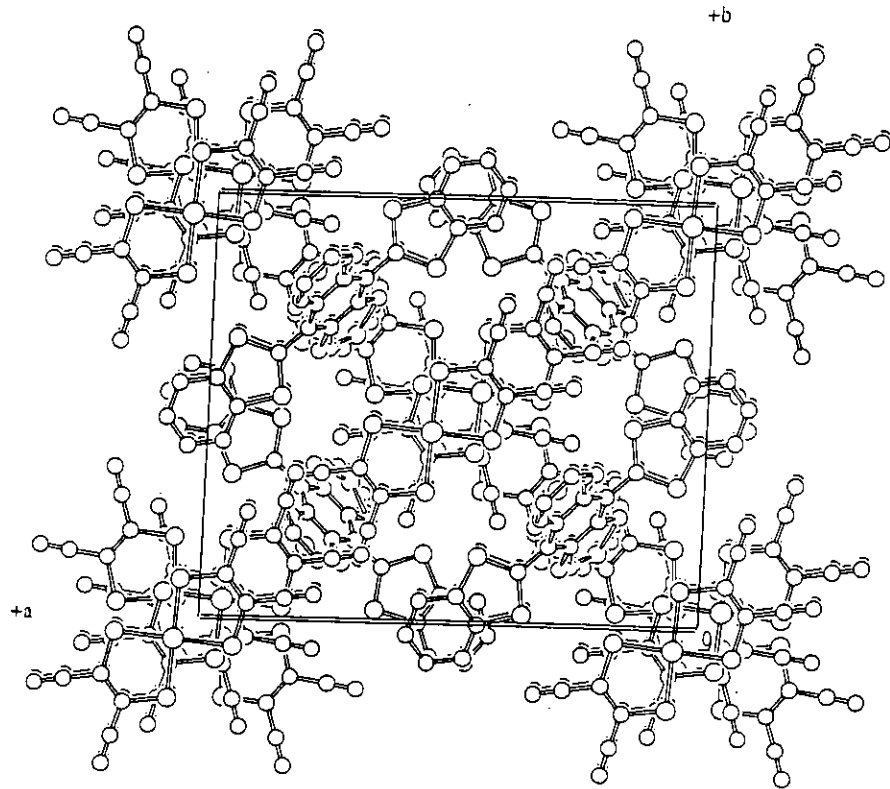
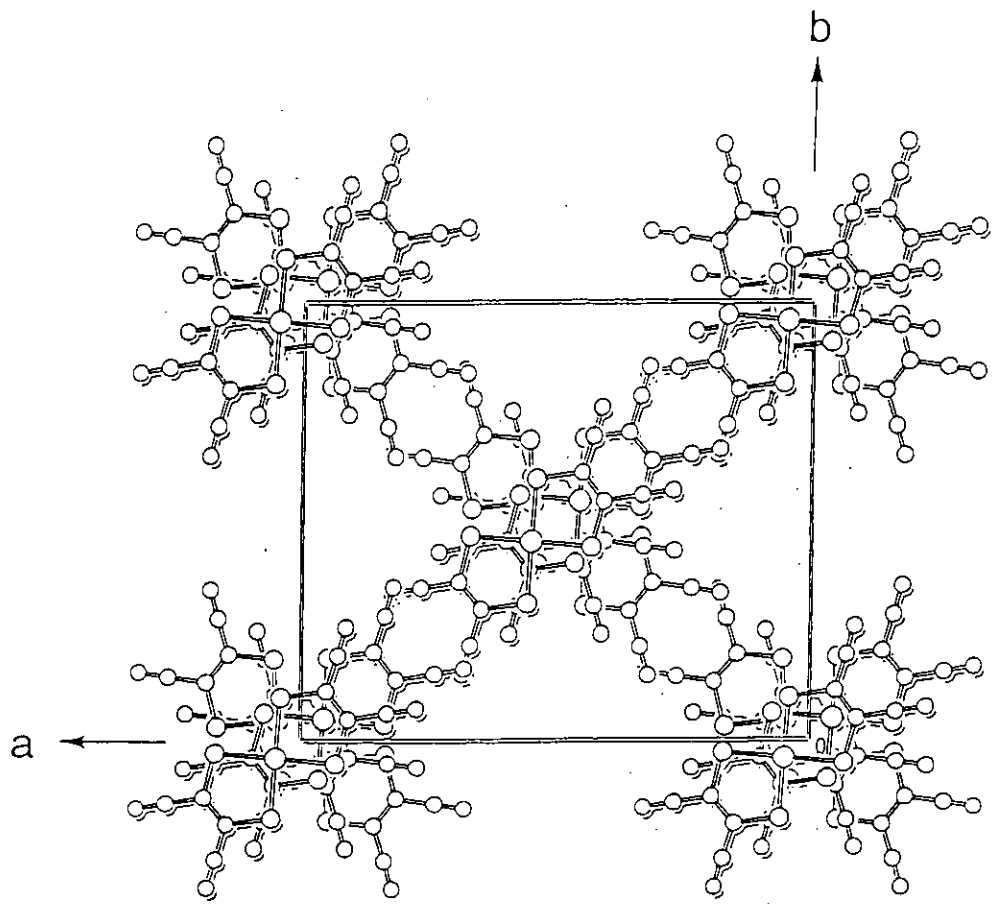


図1. 生成物の赤外スペクトル (KBr錠剤法)

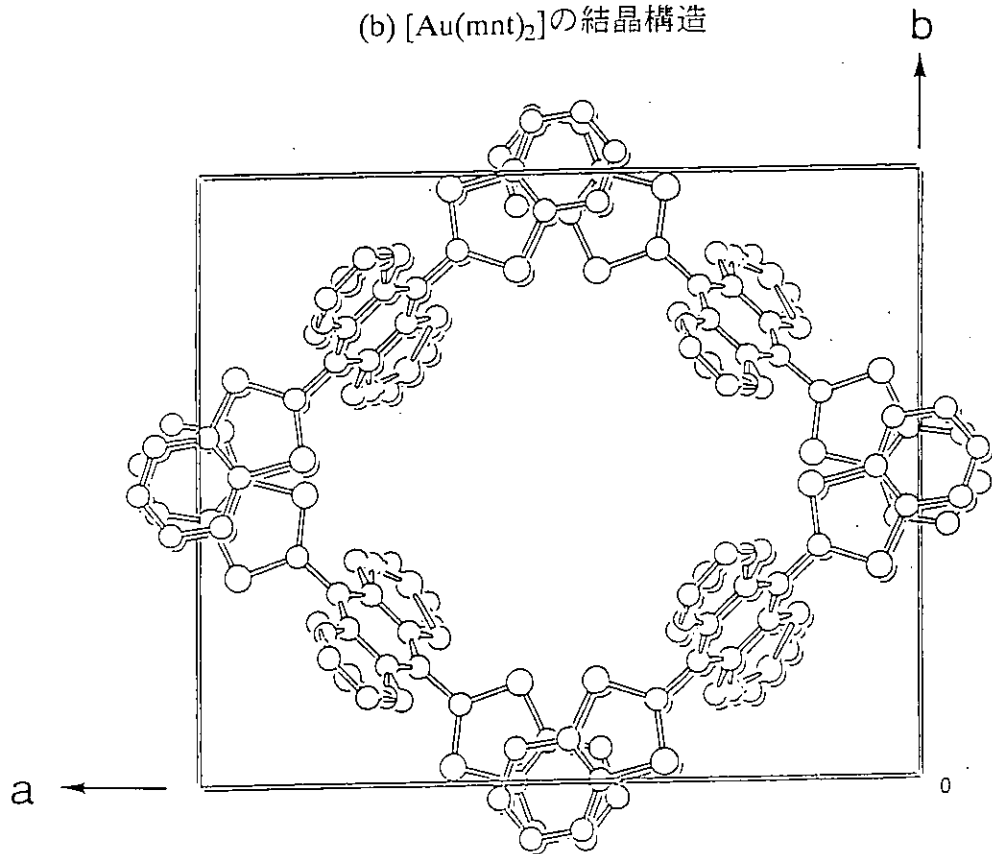


(a)

図2. BDNT-[Au(mnt)₂]₂の結晶構造



(b) $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ の結晶構造



(c) BDNTの結晶構造

図2. $\text{BDNT}-[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2$ の結晶構造 (続き)

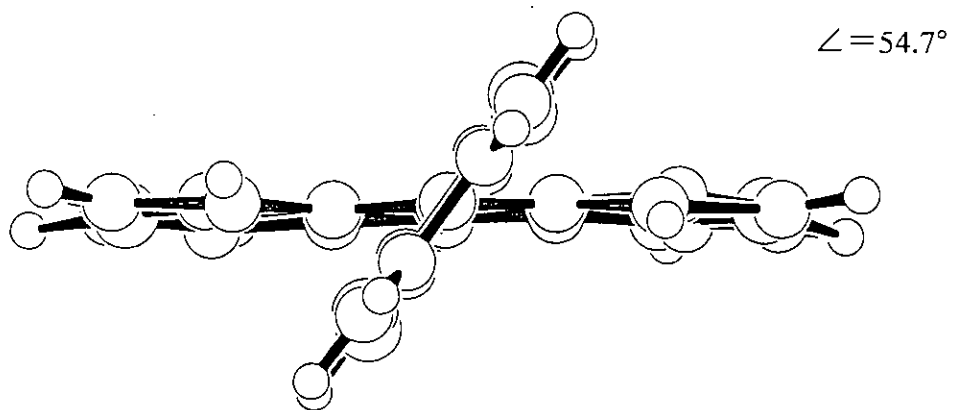
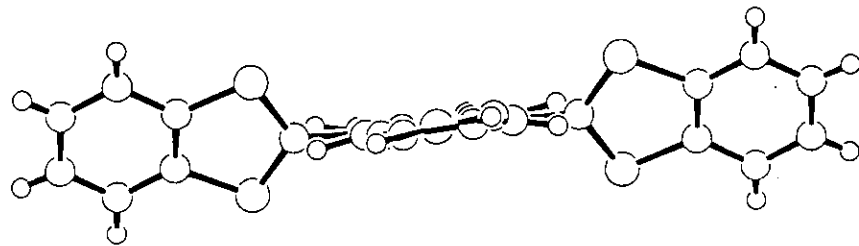


図3. BDNTの分子構造

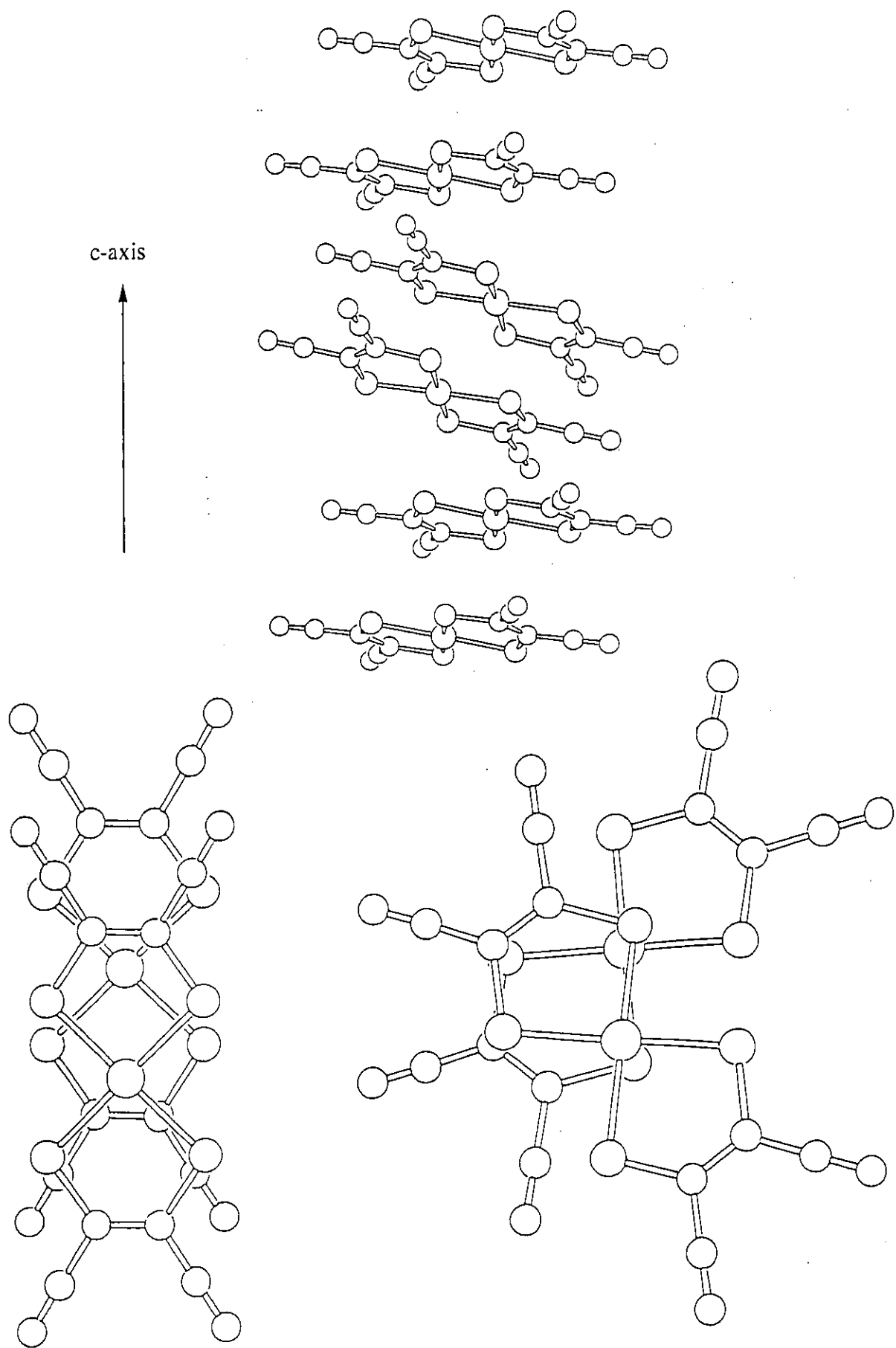


図4. $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ のカラム構造および分子間の重なり

ル環およびナフトチアジアゾール環はひずみがとれてほとんど平面の構造となっている。またこの構造は前章で述べた 58.7° の二面角でねじれている BDNT·(SbF₆)₂ の構造と良く似ている。このねじれた分子構造は BDNT のジカチオン状態の典型的な構造のひとつである。[Au(mnt)₂] は二量化してそのユニットが直交しながらスタックしている。図 4 にダイマー内とダイマー間の重なり方の違いを示す。ダイマー内の面間距離は約 3.70 Å、ダイマー間では van der Waals 半径の和より短い原子間距離は見当たらず、[Au(mnt)₂] 同士の分子間相互作用はほとんどない。原子間距離より BDNT···[Au(mnt)₂] 間の相互作用もほとんどないと考えられる。BDNT は対称中心に位置しジスオーダーがある。その結合距離は既知のものほとんど変わらない。BDNT 間の相互作用もほとんど見られない。

3.3.3 粉末 X 線回折

図 5 に示すようにいずれの化合物も粉末 X 線回折ピークはシャープであり、結晶性の良さを示している。まず (BDNT)[Au(mnt)₂]₂ の単結晶と粉末のサンプルの回折パターンは明らかに異なっており、赤外スペクトルの結果と同様まったく別の構造であることを支持している。一方 (BDNT)[Pt(mnt)₂] と (BDNT)[Au(mnt)₂] の回折パターンは似通っており、お互い良く似た構造であると予想される。(BDNT)[Pd(mnt)₂] と (BDNT)₂[Ni(mnt)₂] の回折パターンはいずれのパターンとも異なっている。残念ながらすでに構造のはっきりしている (BDNT)[Au(mnt)₂]₂ 単結晶と似たパターンを持つものは見られず、これ以外の化合物がどのような構造をしているかを知る手がかりは得られなかった。

3.3.4 電気伝導性

表 5 に室温の電気伝導度と活性化エネルギーを示す。全ての生成物は半導体的温度依存性を示すが、いずれも室温の電気伝導度は高く、活性化エネルギーは低い。単結晶の方が他の粉末のサンプルに比べ非常に抵抗が大きいことは興味深い。[M(mnt)₂] と平面性有機ドナーの電荷移動錯体の中でもこれほど伝導度が高いのは、(TTT)₂[Pt(mnt)₂]³、(perylene)₂[Ni(mnt)₂]⁴ や (perylene)₂[Pt(mnt)₂]⁵ だけである。さらに、これらの錯体では部分酸化ドナー分子が関与しているために高い伝導性を持つが、(BDNT)[M(mnt)₂] は [1+, 1-] の 1:1 の組成である。これまでに合成された BDNT の 2:1 および 1:1 の組成比の電荷移動塩も比較的高い電気伝導性を示す。例えば、Mott-Hubbard 半導体 *m*-BDNT-PF₆ の室温の電気伝導度は $3 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 0.2 eV、⁶ そして多形の α -BDNT-PF₆ の電気伝導度は室温で 0.4 Scm^{-1} 、活性化エネルギーは 0.05 eV である。⁷ 後者の高い伝導性は組成比 1:1 からのずれにより生じていると考えられる。いくつかの

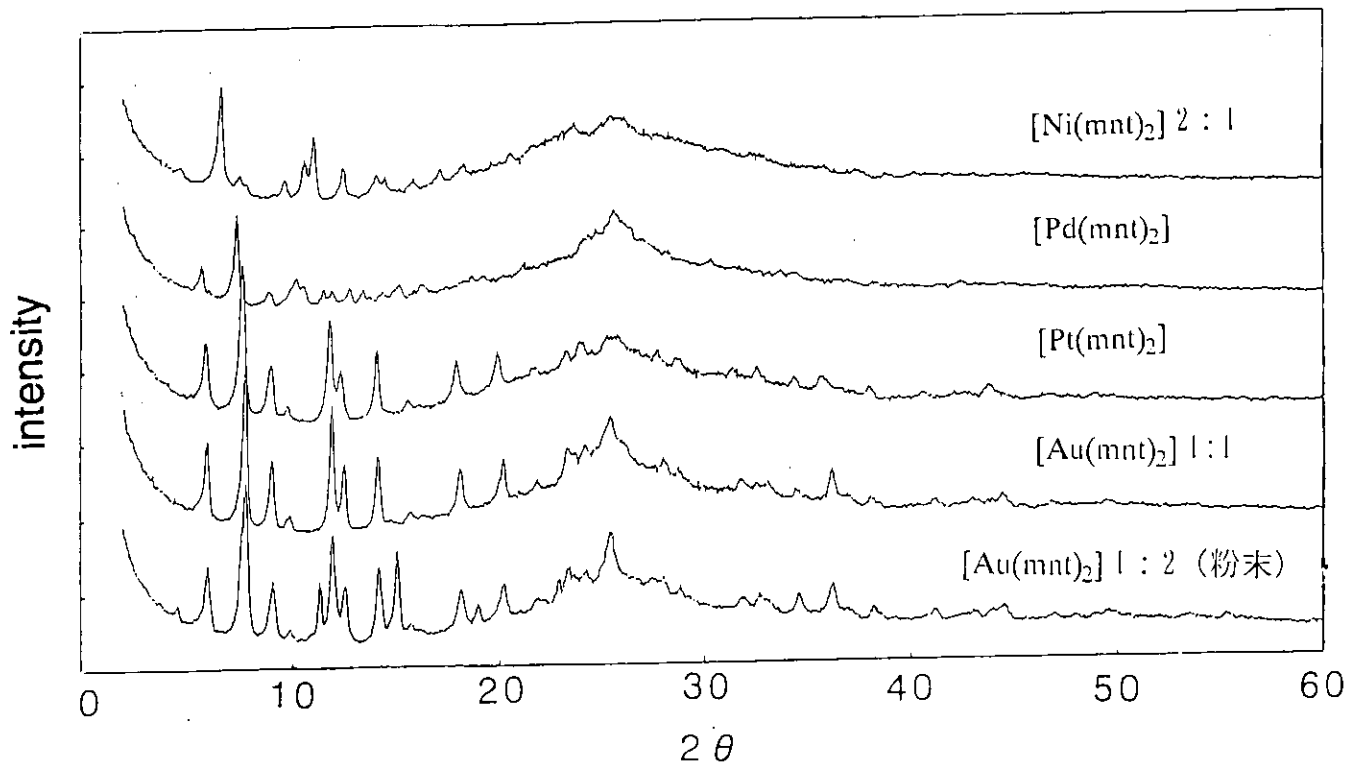
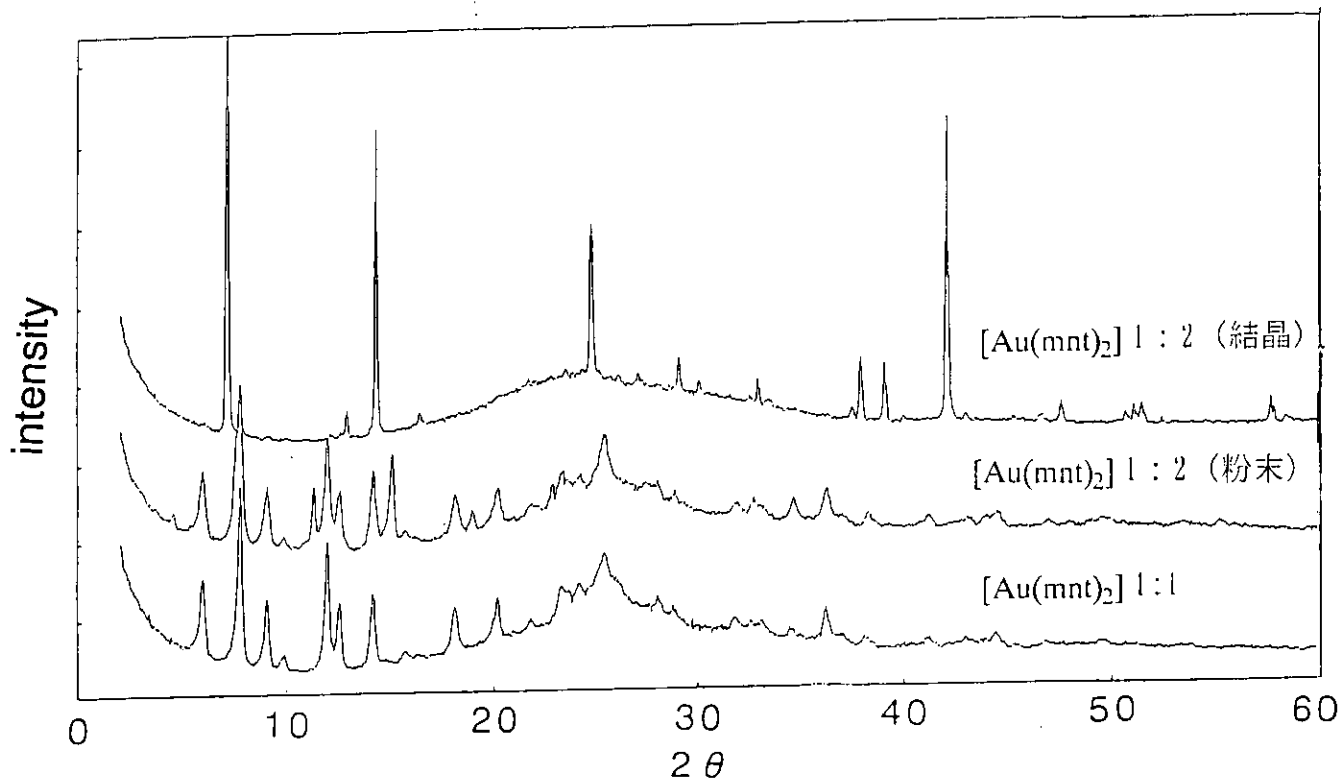


図5. 粉末X線回折パターン

[M(mnt)₂]のアルカリ金属 1 : 1 電荷移動塩も 1 Scm⁻¹ 程度のかかなり高い伝導性を示す。しかし他の多くの 1:1 塩は 10⁻⁵ Scm⁻¹ 以下の低い伝導性しか示さない。⁸ 伝導性が高いことから BDNT および[M(mnt)₂]の一方または両方が規則的にスタックしたカラムを作っていることが考えられる。この粉末のサンプルは加圧整形すら行っていないにもかかわらずこれほど高い伝導性を示しており、単結晶であればさらに高い伝導性の観測されることが期待された。しかし残念ながら単結晶を得ることはできなかった。

3.3.5 ESR スペクトル

始めにスピンを生じうる成分の電子配置を述べておく。BDNT では BDNT¹⁺のみがラジカルカチオンでありスピン S = 1/2 をもつ。[M^{III}(mnt)₂]⁻ (M = Ni, Pd, Pt) は中心金属が d⁷ の電子配置のラジカルアニオンであるが、[Au^{III}(mnt)₂]⁻ は d⁸ であり反磁性のアニオンである。従って、(BDNT⁺)[Au(mnt)₂]⁻ と (BDNT²⁺){[Au(mnt)₂]⁻}₂ 単結晶を除いて、これらの化合物には、BDNT 由来のスピンと [M(mnt)₂] 由来のスピンと磁性成分が 2 種類存在していることになる。文献における [M^{III}(mnt)₂]⁻ (M = Ni, Pd, Pt) のそれぞれの g_{av} 値は、Ni, 2.065; Pd, 2.024; Pt, 2.037 である。⁹

観測された g 値および線幅 ΔH を表 6 にまとめて示す。まず、(BDNT)[Au(mnt)₂] の 3.6K の ESR シグナルは非常にはっきりした orthorhombic な線形を示す。このシグナルは *m*-BDNT·PF₆ で観測されたものとよく一致する。従ってこのシグナルは BDNT⁺ に由来するものと帰属される。(BDNT)[Au(mnt)₂]₂ 単結晶の ESR シグナルは同じ 1 : 2 塩の粉末サンプルのシグナルに比べとても弱く判別できなかった。これは構造解析の結果から示されるように BDNT および [Au(mnt)₂] の価数がそれぞれ 2+ と 1- でともに反磁性であるためと容易に理解することができる。一方、(BDNT)[Au(mnt)₂]₂ 粉末サンプルには、シャープな BDNT 由来のシグナルが現れることから BDNT⁺ 成分が存在しているという赤外スペクトルの結果を支持している。

(BDNT)₂[Ni(mnt)₂] は図 6 に示すように、[Ni(mnt)₂]⁻ の非常にブロードなシグナルと BDNT⁺ に由来するシャープなシグナルを重ねたスペクトルを示す。これらは 2 つの Lorentzian シグナルに分離することができる。室温での g 値および線幅 ΔH はそれぞれ g = 2.02 および g = 2.004、ΔH = 350 および 13G と与えられた。図 7 に積分強度比とそれぞれの g 値および線幅 ΔH の温度変化を示す。BDNT の g 値はほとんど温度変化しないのに対し、[Ni(mnt)₂] の g 値は温度が下がるにつれて増加する。また、ブロードな [Ni(mnt)₂] のシグナルの積分強度はシャープな BDNT の積分強度に比べとても大きい。300K での BDNT/[Ni(mnt)₂] の積分強度比は 0.06 で、200K では 0.02 に減少している。この結果から、

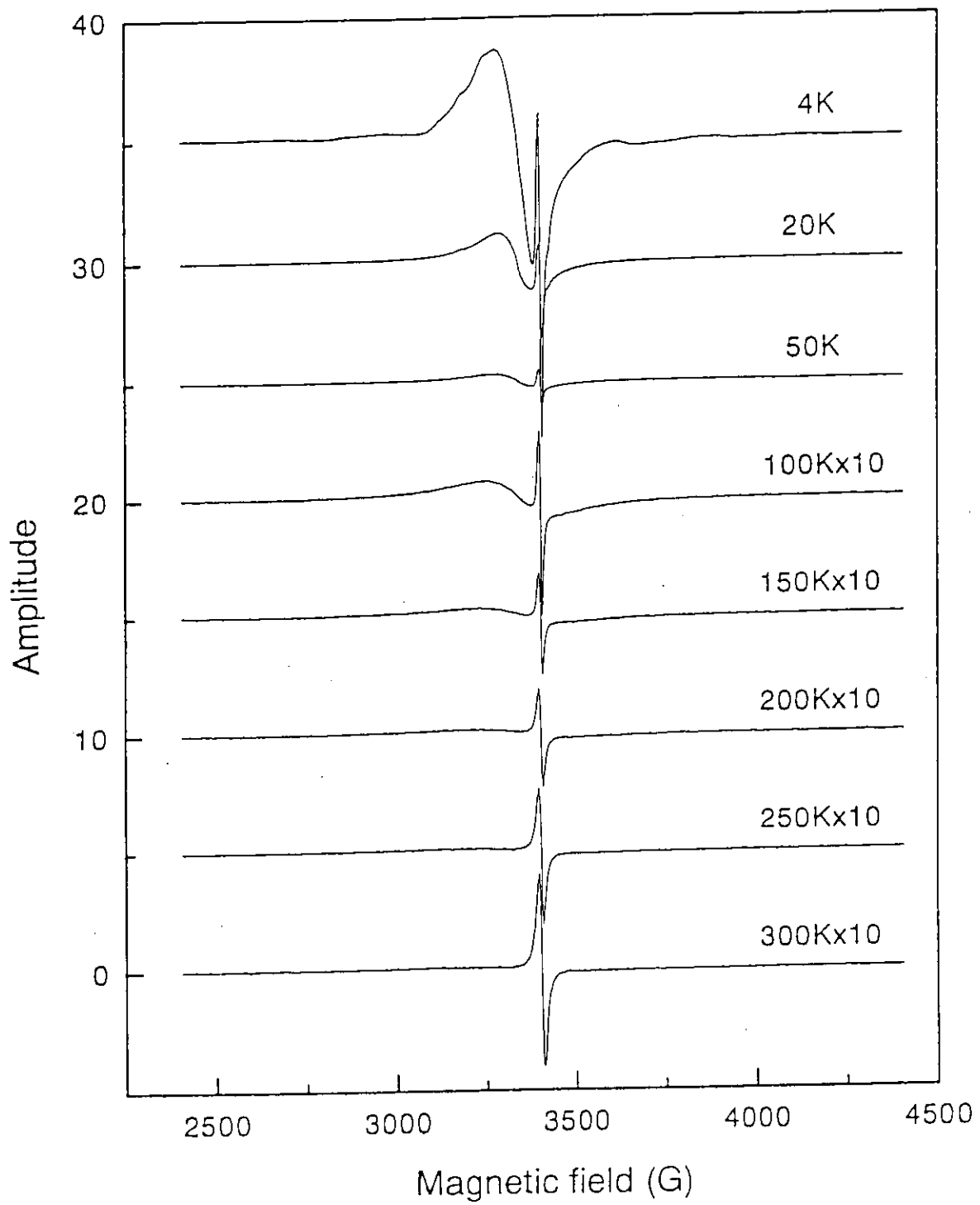
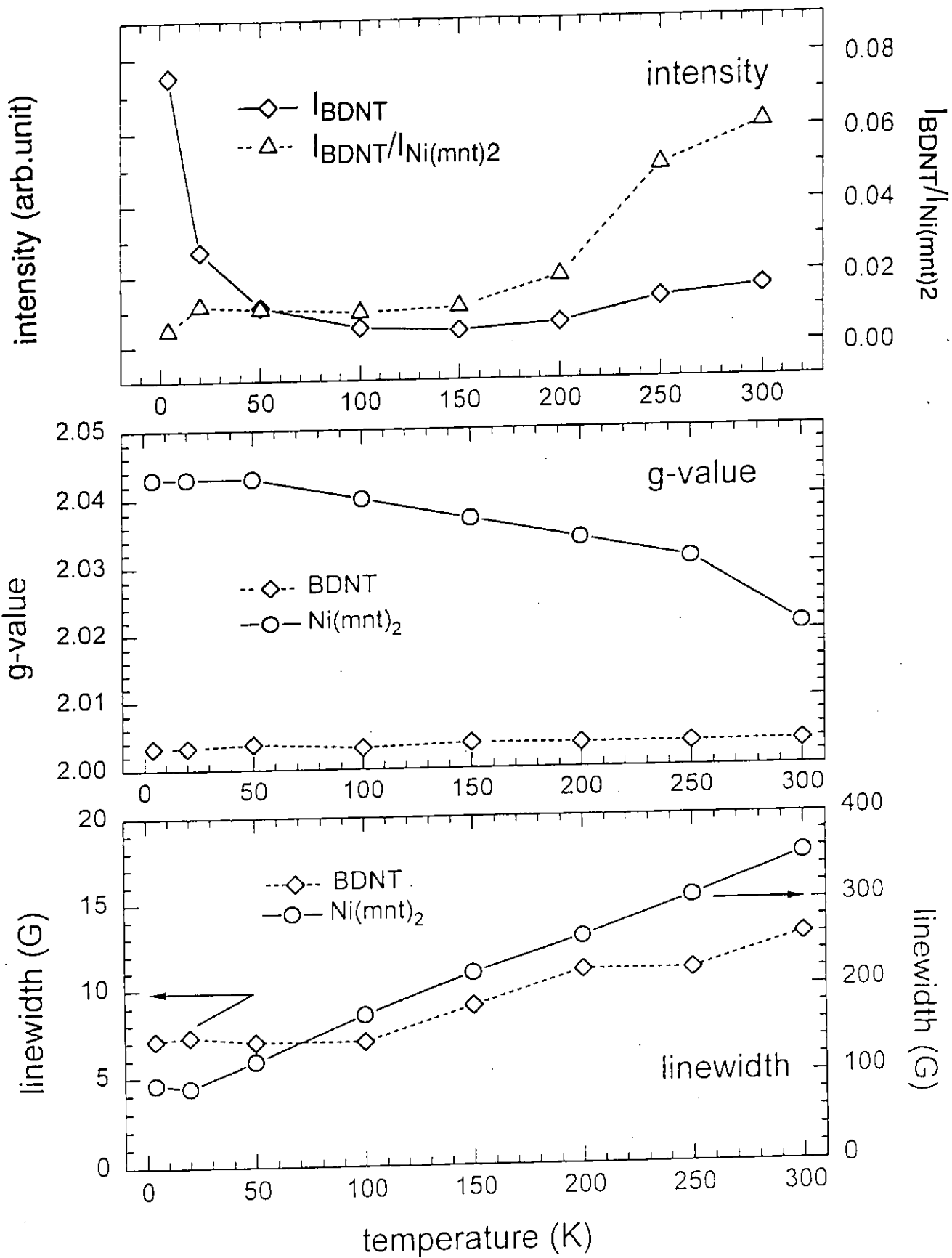


図6. $(\text{BDNT})_2\text{-}[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のESRシグナル



磁化率において[Ni(mnt)₂]のスピンの主な役割を果たしており、BDNT の常磁性成分の寄与は小さいと言える。(BDNT)[Pt(mnt)₂]は g=2.005、ΔH=~15G の BDNT⁺に由来するスペクトルを示す。一方(BDNT)[Pd(mnt)₂]は g=2.010、ΔH=160G と非常にブロードなシグナルのみが観測され、シャープな BDNT のシグナルの存在は認められなかった。

3.3.6 磁性

図 8 に静磁化率の測定結果を示す。次式に従いカーブフィッティングを行った。パラメーターを表 6 に示す。

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_c$$

χ_c は格子欠陥などに由来すると考えられる温度に依存しない常磁性成分である。いずれの化合物もほぼ上の式に従うが、(BDNT)₂[Ni(mnt)₂]を除きキュリー一定数が期待される計算値に対して小さく、(BDNT)[Pd(mnt)₂]、(BDNT)[Pt(mnt)₂]で約 10%、[Au(mnt)₂]の 1:1 および 1:2 塩では数%しかない。ESR スペクトルより、(BDNT)[Au(mnt)₂]では BDNT⁺のシグナルのみが観測されており、このキュリー成分は格子欠陥による生じる BDNT⁺のスピンのよるものと考えられる。温度に依存しない項 χ_c の大きさは BDNT-X (X=PF₆, AsF₆, ClO₄, および Br₃) のような単純塩での結果に似ている。これらの塩では BDNT は一次元カラムを作り反強磁性相互作用をしている。⁴ このことは[Au(mnt)₂]が磁性に寄与していないことを意味しており、[Au(mnt)₂]の価数から反磁性であるとする予想と一致する。[Au(mnt)₂]の 1:2 塩の粉末サンプルはキュリー成分が小さい一方で温度に依存しない成分が大きい。これは BDNT⁺に加えて形式酸化数 0.5 - の常磁性種[Au(mnt)₂]^{0.5-}または[Au(mnt)₂]⁰の成分にも格子欠陥が存在するためと考えられる。(BDNT)[Pd(mnt)₂]および(BDNT)[Pt(mnt)₂]のキュリー一定数は格子欠陥によるものにしては非常に大きい。ESR の結果は(BDNT)[Pd(mnt)₂]では[Pd(mnt)₂]¹⁻が、(BDNT)[Pt(mnt)₂]では BDNT⁺が常磁性シグナルをもたらしていることを示している。この常磁性の大きい理由はまだはっきりしていない。

0.2T の磁場中で測定した静磁化率の χ T-T プロット (図 9) より、(BDNT)₂[Ni(mnt)₂]は低温で強磁性相互作用のあることが分かる。ESR の結果からスピンのほとんどは[Ni(mnt)₂]に由来するものであることが分かっている。従って、この強磁性相互作用も[Ni(mnt)₂]のスピンの間に働いていると考えられる。2K で測定した磁化曲線にはヒステリシスは観測されなかった。図 10 のように曲線は 0.4T で直線的増加からそれ始め、3T で水平になるが 7T まで飽和せずに直線的に増加し続ける。7T での磁化は 1.0 μ B である。

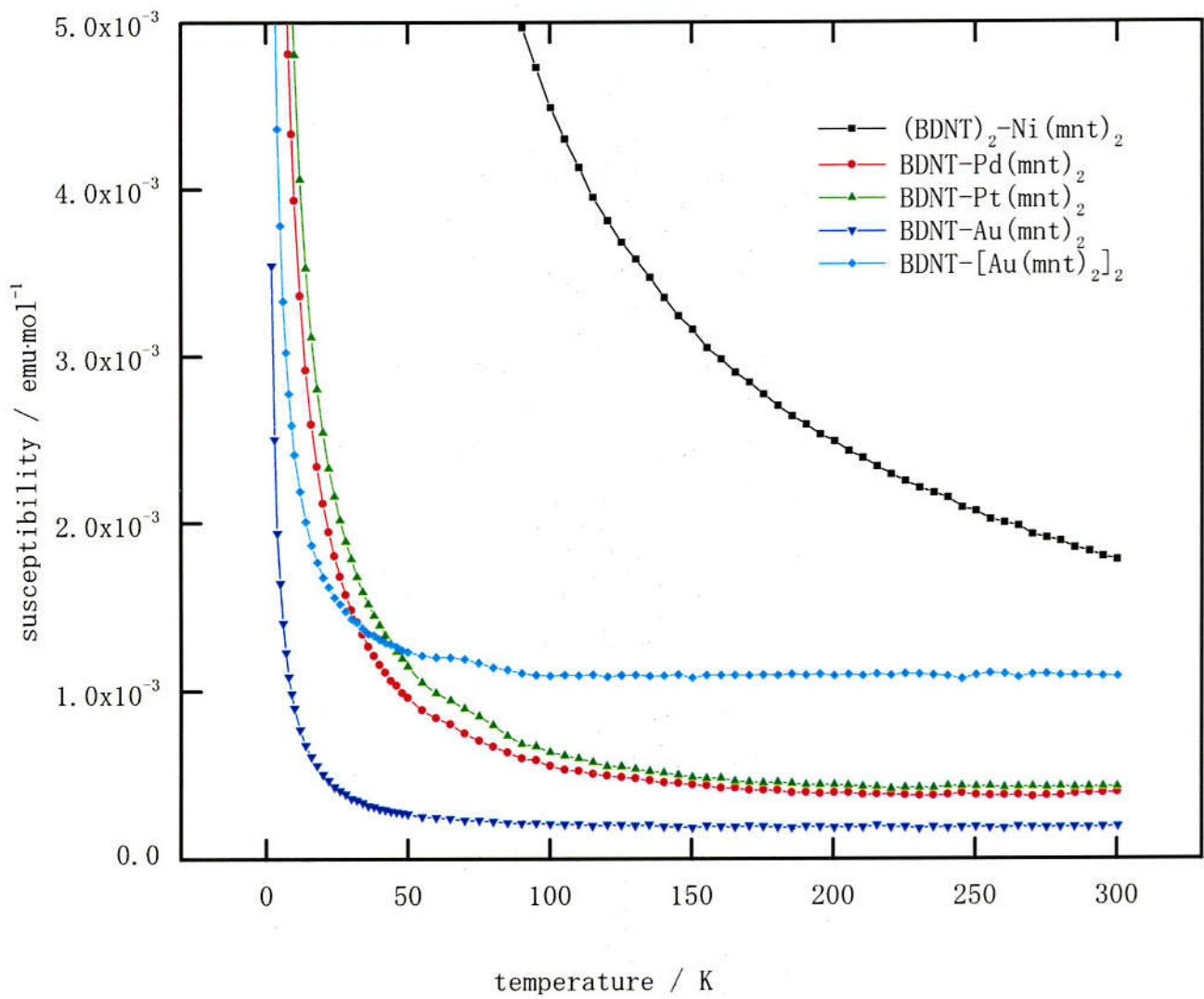


図8. 生成物の静磁化率

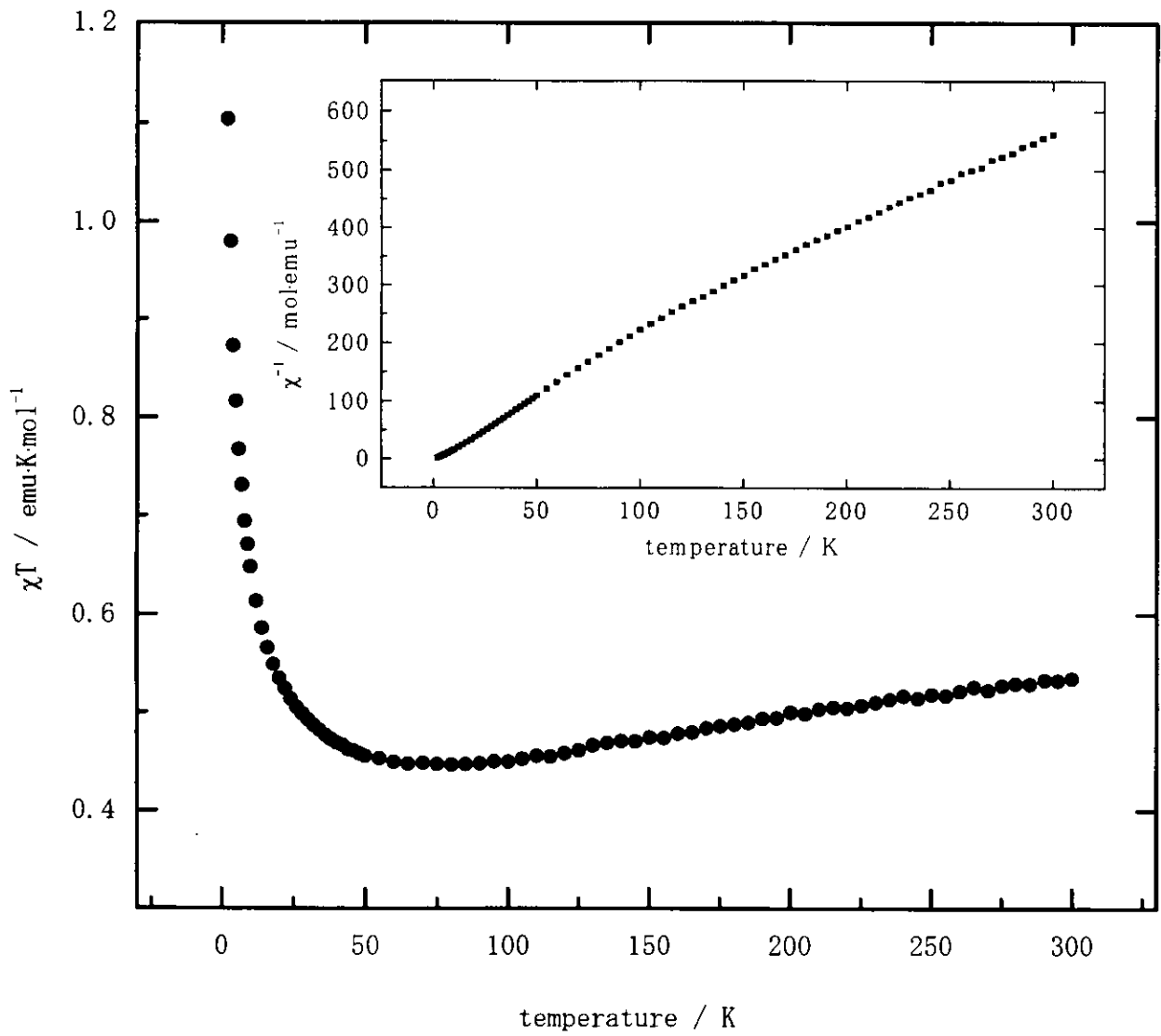


図9. $(\text{BDNT})_2\text{-Ni}(\text{mnt})_2$ の磁性

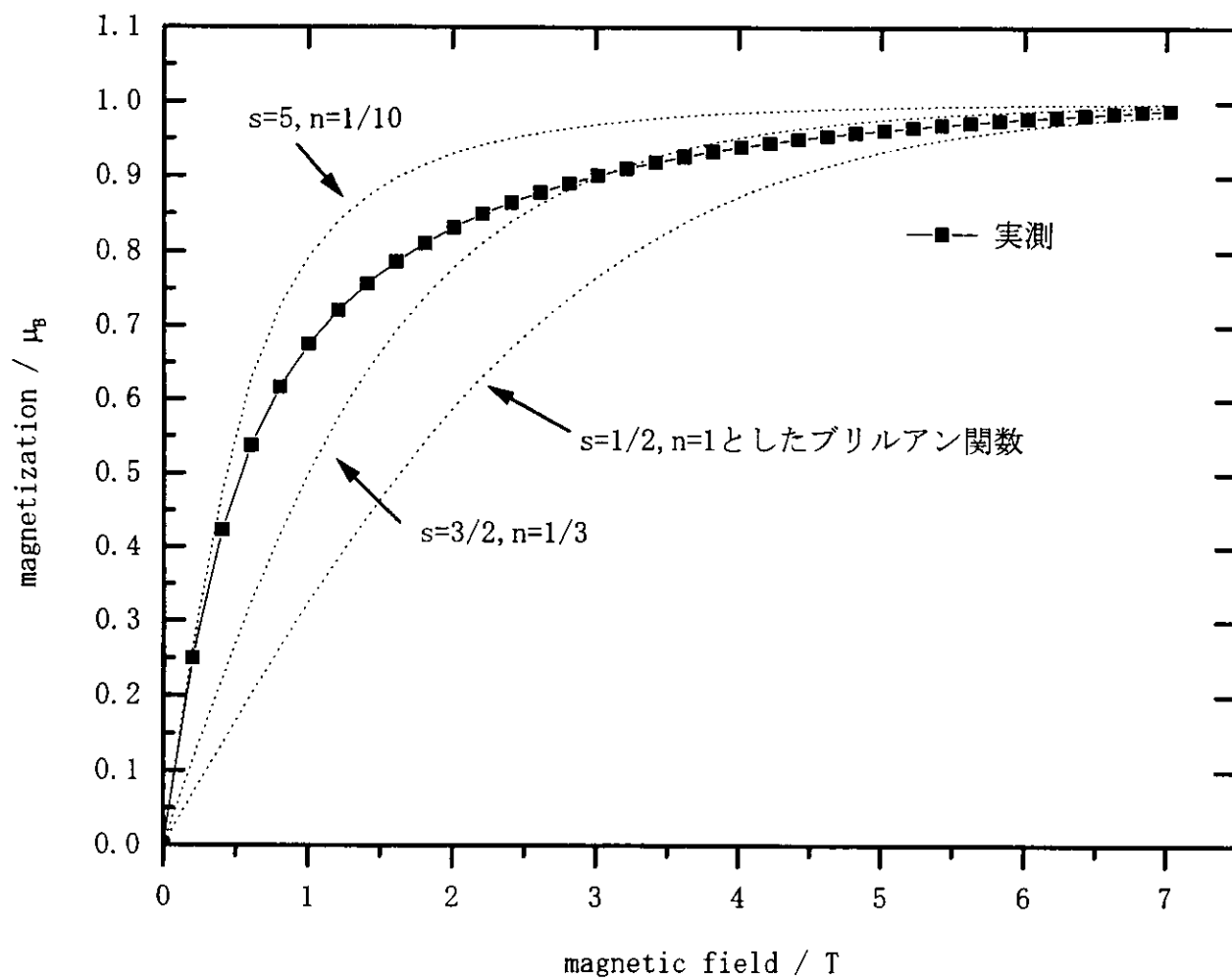


図10. $(\text{BDNT})_2\text{-Ni}(\text{mnt})_2$ の磁化曲線 (2K)

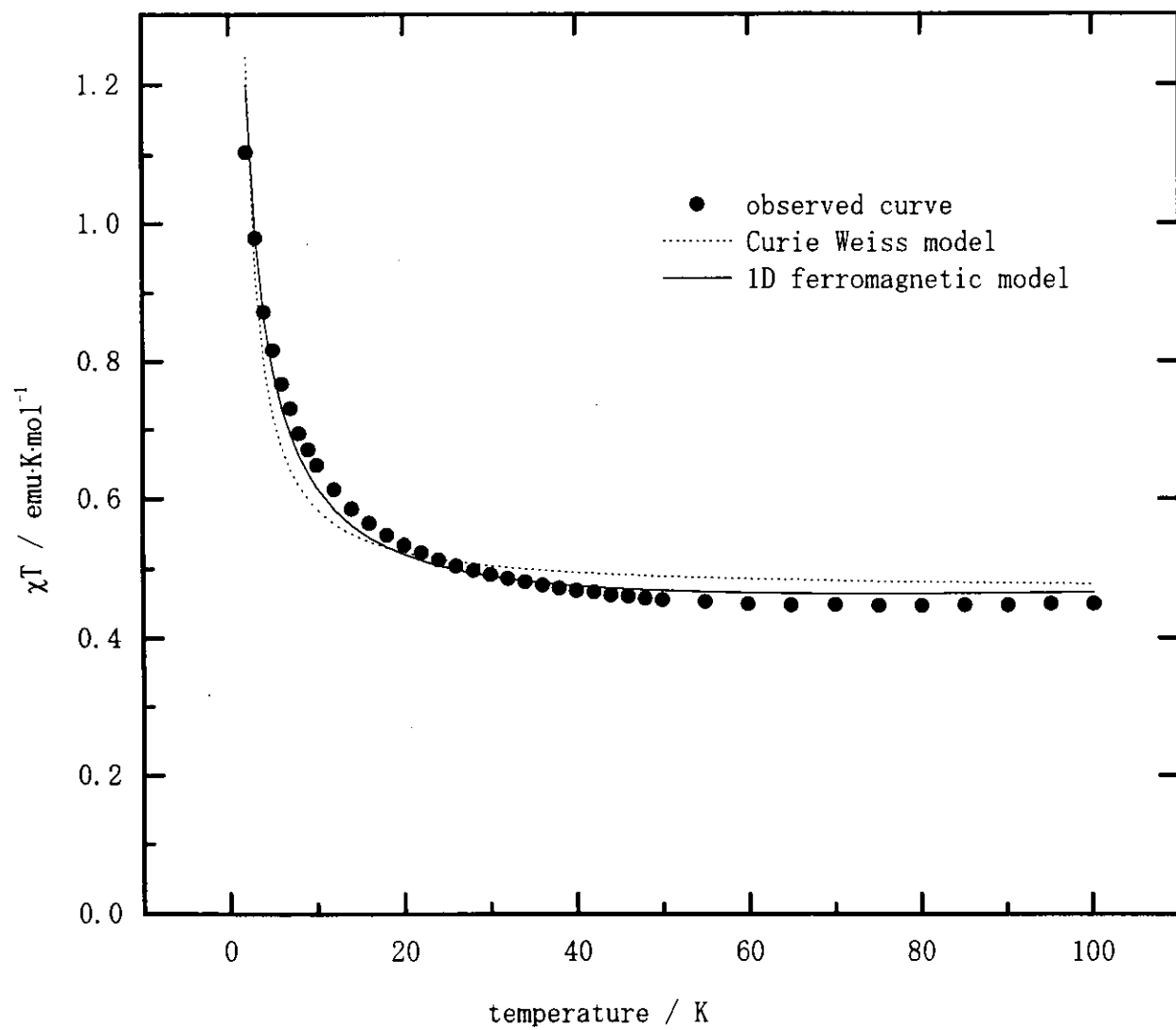


図11. 低温の強磁性相互作用

低磁場での磁化曲線の立ち上がりは $s=1/2$ としたブリルアン関数よりも大きく、強磁性クラスタの **short range order** があると考えられる。 χT - T プロットで室温から温度を下げるにつれて直線的に減少しているように見えるのは、温度に依存しない成分 χ_C が大きいためである。 $\chi^{-1} \cdot T$ プロットよりスピンの相互作用は 150K 付近で反強磁性から強磁性へと連続的に変化していることが分かる。20K 以上の温度領域ではキュリー-ワイス則によく従っており、表の値もこの領域での値である。100K 以下では明らかに強磁性相互作用が現われており、この温度領域で図 11 に示す 1D 強磁性モデルに従って強磁性交換相互作用の大きさを見積ると $J/k_B=3.8K$ であった。これと良く似た反強磁性から強磁性への変化が $(NH_4)[Ni(mnt)_2]H_2O$ でも報告されている。¹⁰

3.4. $[Ni(dmit)_2]$ との反応

有機物ドナーと金属錯アニオンの電荷移動塩としては超伝導性を示す TTF- $[Ni(dmit)_2]_2$ が有名であり、他のドナーとの電荷移動塩も多く合成されている。またそれらの多くは興味深い物理的性質を示し、ひとつの研究分野をなしている。そこで BDNT を用いて同様の塩の合成を試みた。

3.4.1 電解酸化法

$(TBA)[Ni(dmit)_2]$ を電解酸化すると +0.21V で不可逆な酸化が起こり、 $(TBA)_{0.3}[Ni(dmit)_2]$ の部分酸化塩のできることが分かっている。一方 BDNT の酸化電位は +0.83V と TTF の +0.46V に比べ非常に高いため生成する塩は TBA との部分酸化塩のみであった。赤外スペクトルに BDNT のピークは見られず、元素分析の結果も $(TBA)_{0.3}[Ni(dmit)_2]$ とした理論値とよく一致している。

| 元素分析 | C | H | N |
|------|-------|------|------|
| 理論値 | 24.75 | 2.08 | 0.80 |
| 実測値 | 24.72 | 2.24 | 0.88 |

3.4.2 電荷移動法

それぞれの酸化還元電位より、BDNT のモノカチオンまたはジカチオンと $[Ni(dmit)_2]^-$ を混合すると電荷移動が起こることは容易に想像できる。そこで等モル量の $BDNT^{2+}(SbCl_6)_2$ と $(TBA)[Ni(dmit)_2]^-$ を、H 字型のセルを用いた拡散法と溶液を直接混合する 2 つの方法で反応させた。どちらの場合も反応は速やかに進み黄色い中性 BDNT の沈

澱が生じた。反応物を濾過し中性 BDNT を CH_2Cl_2 で除くと黒色の粉末が残った。テストで接触抵抗を測ると加圧整形なしでよく電気を流すことが確認できた。元素分析の結果ははっきりした組成には当てはまらなかった。赤外スペクトル (図 12、表 7) は BDNT とテトラブチルアンモニウムがどちらも存在していることを示した。しかし、スペクトルが $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と $(\text{TBA})_{0.3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ とまったく異なることから、BDNT と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の塩が生じていることは明らかであるといえる。そこで、電荷移動で部分酸化された $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が BDNT とテトラブチルアンモニウムのどちらと塩を作るかが競争反応であり、どちらかが選択的に生成するのではないためこのような結果が得られたと考えることができる。この生成した黒色粉末が $(\text{TBA})_{0.3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と $(\text{BDNT})_x[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の混合物なだけなのか、複数のカチオンを含んだ $(\text{BDNT})_x(\text{TBA})_y[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ なのかを判別すること、さらには単離することが可能であるかが今後の課題である。

3.5 考察

今回合成された電荷移動錯体 $(\text{BDNT})[\text{M}(\text{mnt})_2]$ は、電気抵抗測定用の試料の加圧整形すらしていないにもかかわらず BDNT ラジカルカチオン塩であることから予想される以上のよい伝導性を示した。しかしドナーとアニオンのどちらが伝導性の鍵となっているかは不明である。唯一構造の明らかとなった $(\text{BDNT})[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2$ の単結晶において、分子間の明らかな積層構造を形成しているのは $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ の方であり、BDNT はジカチオンに特徴的なねじれた構造を取っていた。このことは電気伝導性が低く反磁性であるという測定結果と一致している。

磁化率の測定によると、Ni 錯体を除き、これらの化合物のキュリー一定数は非常に小さい。このことは BDNT^+ 間にスピンを打ち消す相互作用のあることを意味している。また常磁性種 $[\text{M}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]^-$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) から期待された分のキュリー一定数も見られなかった。従って $\text{Pd}(\text{mnt})_2$ や $\text{Pt}(\text{mnt})_2$ も二量化または反強磁性相互作用によってスピンを打ち消し合っていると考えられる。ただし $\text{M}=\text{Pd}$ では ESR の結果より、 BDNT^+ とは異なる、すなわち $\text{Pd}(\text{mnt})_2$ 由来の一種類のシグナルしかないため Pd のスピンの一部が残っていることが分かる。一方 Ni 錯体では ESR で BDNT^+ と $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ の存在が示されている。そのことがキュリー一定数を大きくしているとも考えられる。また低温でのシグナル強度の変化より、この BDNT と $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のスピンはそれぞれ独立していることが示唆される。さらにこの $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のスピンは低温で強磁性相互作用を持つことが明らかとなった。

これらの生成物が組成比はそのまま、部分酸化の電荷移動錯体 $(\text{BDNT}^{n+})[\text{M}(\text{mnt})_2]^{n-}$ ($n < 1$) であるとすれば、 $C_{\text{exp}}/C_{\text{calc}}=n$ となりキュリー一定数の小さいこ

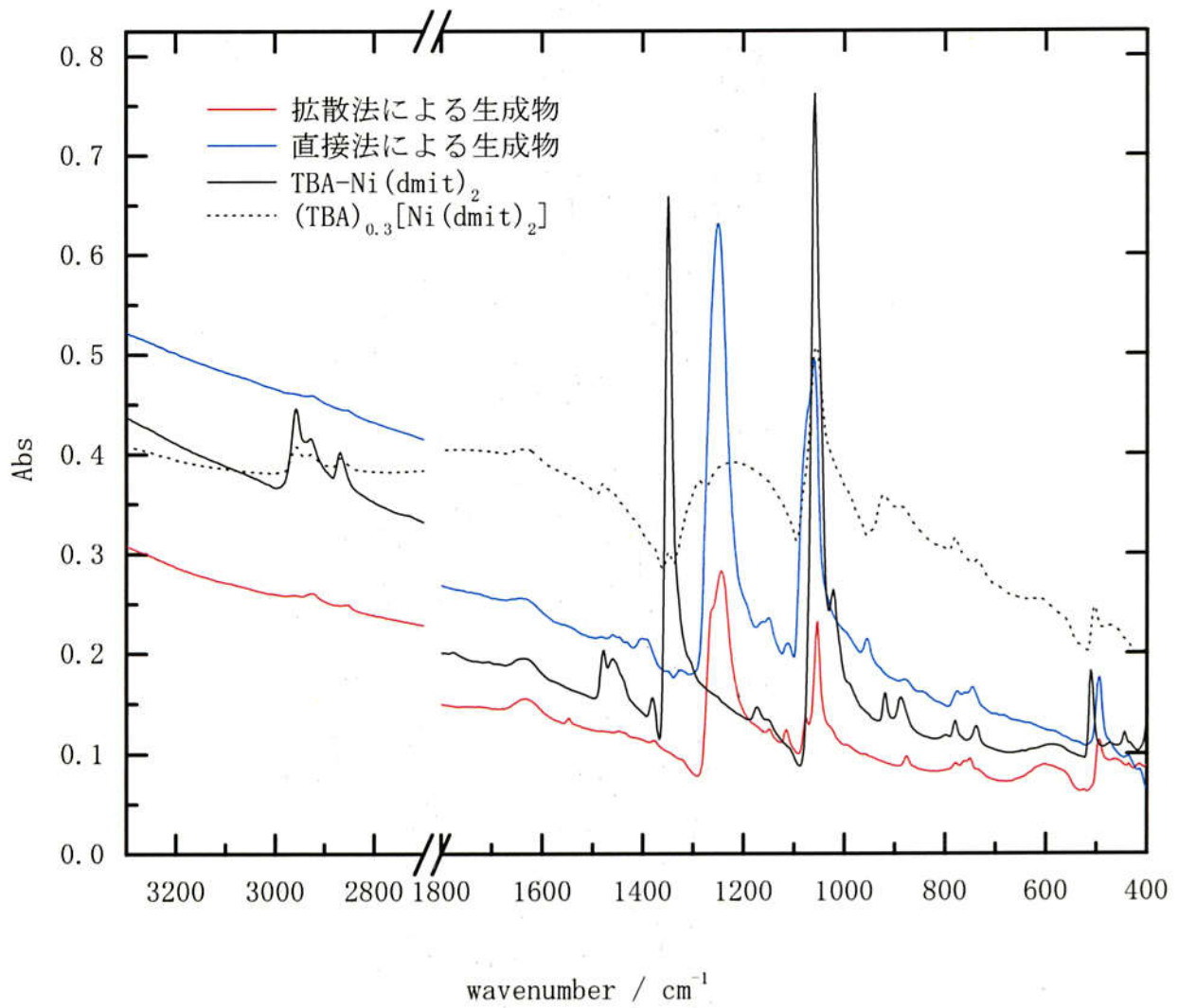


図12. 生成物の赤外スペクトル

とを説明できる。ただしこの考えは IR での BDNT の挙動よりそのまま信じることはできない。

赤外スペクトルや ESR の結果より組成を決定した $(\text{BDNT}^+)[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2^-$ の粉末サンプルは、その組成を信じるならば BDNT^{2+} の還元電位よりも $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ の酸化電位 (-1/0) のほうが高いにもかかわらず、 $[\text{Au}(\text{mnt})_2]$ から BDNT に電荷が移動したことになる。この理由に付いてもまだ明らかになっていない。

今回の反応では非常に伝導度のよい化合物が得られることが明らかであるにもかかわらず、結晶性の悪さにより構造や組成を明確にすることができなかった。しかしドナーおよびアニオンのいずれもさまざまな類縁体が知られており、それらの組み合わせを変えることによって将来単結晶として錯体が見出される可能性は依然として残されている。今回の結果はこれまで、平面分子同士でしか試みられることのなかった伝導性電荷移動錯体の領域に、新たに非平面有機ドナーが加わる第一歩であると考えられる。

参考文献

- ¹ R. Micnas and J. Ranninger, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 113(1990).
- ² S. P. Best, S. A. Ciniawsky, R. J. H. Clark and R. C. S. McQueen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2267(1993).
- ³ R. C. Wheland and I. L. Gilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916(1976).
- ⁴ L. Alcacer and A. H. Maki, *J. Phys. Chem.*, **78**, 215(1974).
- ⁵ R. T. Henriques, L. Alcácer, M. Almedia and S. Tomic, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 237(1985).
- ⁶ J. Dong, K. Yakushi, Y. Yamashita, K. Imaeda and H. Inokuchi, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **195**, 611(1996).
- ⁷ J. Dong 博士論文(1996).
- ⁸ P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.*, **106**, 171(1990).
G. Schmauch, T. Chihara, Y. Wakatsuki, M. Hagiwara and H. Kisch, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2573(1996).
- ⁹ A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davison and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4580(1964);
R. Kirmse, J. Stach, W. Dietzsch, G. Steimecke and E. Hoyer, *Inorg. Chem.*, **19**, 2679(1980).
- ¹⁰ M. L. Allan, A. T. Coomber, I. R. Marsden, J. H. F. Martens, R. H. Friend, A. Charlton and A. E. Underhill, *Synthetic Metals*, **56**, 3317(1993).

表 1 酸化還元電位

BDNT in CH₂Cl₂

$$E_{1/2}(0/2+) = +0.83 \text{ V vs. SCE}$$

$E_{1/2}$ / V vs. SCE in CH₂Cl₂

| | 0/1 - | 1 - /2 - |
|--------------------------|-------|----------|
| [Ni(mnt) ₂] | +1.22 | +0.25 |
| [Pd(mnt) ₂] | +1.13 | +0.33 |
| [Pt(mnt) ₂] | +1.15 | +0.23 |
| [Au(mnt) ₂] | +1.51 | - 0.54 |
| [Ni(dmit) ₂] | +0.21 | - 0.15 |

表 2 反磁性磁化率 / 10⁻⁴ emu·mol⁻¹

| | |
|--|--------|
| BDNT | - 3.29 |
| (TBA) ₂ [Ni(mnt) ₂] | - 4.37 |
| (TBA) ₂ [Pd(mnt) ₂] | - 5.98 |
| (TBA) ₂ [Pt(mnt) ₂] | - 4.78 |
| (TBA)[Au(mnt) ₂] | - 3.78 |
| TBA·BF ₄ | - 2.08 |
| BF ₄ ⁻ | - 0.39 |

表 3 [M(mnt)₂]ⁿ⁻ の CN 伸縮振動 ^a / cm⁻¹

| | | [M(mnt) ₂] ²⁻ | [M(mnt) ₂] ¹⁻ | BDNT 錯体 |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| [Ni(mnt) ₂] | solution ^b | 2195,2213 (sh) | 2211,2226 (sh) | |
| | Bu ₄ N ⁺ | 2188,2197,2216 | | |
| | BDNT | | | 2211 |
| [Pd(mnt) ₂] | solution ^b | 2198,2233 (sh) | 2212 | |
| | Bu ₄ N ⁺ | 2195,2215 | | |
| | BDNT | | | 2207 |
| [Pt(mnt) ₂] | solution ^b | 2189 (sh), 2200 | 2204 (sh), 2215 | |
| | Bu ₄ N ⁺ | 2188,2197 | | |
| | BDNT | | | 2209 |
| [Au(mnt) ₂] | solution ^b | 2195 | 2213,2226 (sh) | |
| | Bu ₄ N ⁺ | | 2209,2222 | |
| | BDNT (1:1), (1:2) | | | 2207,2220 |

a; $\nu(\text{CN})$ のうち最も強度の大きいものを太字で示す。

b; S. P. Best et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2267(1993).

表 4-1 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | BDNT-[Au(mnt) ₂] ₂ |
| Formula | C ₄₀ H ₁₂ N ₁₀ S ₁₃ Au ₂ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C2/c |
| a | 20.86(1) Å |
| b | 16.19(1) Å |
| c | 15.02(2) Å |
| β | 115.41(4) ° |
| V | 4581(6) Å ³ |
| Z | 4 |
| Radiation | MoK α ($\lambda=0.71069$ Å) |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ | 70.57 cm ⁻¹ |
| $2\theta_{\text{max}}$ | 60.0 ° |
| No. of Observations(I>3 σ (I)) | 2697 |
| No. of Variables | 326 |
| R, R _w | 0.052, 0.045 |
| Goodness of Fit Indicator | 1.85 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 1.57 e/Å ³ , -2.21 e/Å ³ |

表 4-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT-[Au(mnt)₂]₂

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|-------------|------------|------------|---------|
| Au(1) | -0.04684(4) | 0.04686(5) | 0.08347(6) | 3.20(1) |
| S(1) | -0.0377(2) | -0.0948(3) | 0.0971(4) | 3.7(1) |
| S(2) | 0.0721(2) | 0.0612(3) | 0.1882(3) | 4.2(1) |
| S(3) | -0.1668(2) | 0.0330(3) | -0.0196(4) | 4.5(1) |
| S(4) | -0.0544(2) | 0.1886(3) | 0.0643(4) | 4.3(1) |
| S(5) | 0.3526(2) | 0.0275(3) | 0.0595(4) | 4.2(1) |
| S(6) | 0.4463(2) | 0.1615(3) | 0.0800(4) | 4.6(1) |
| S(7) | 0.2080(7) | 0.175(1) | 0.183(1) | 4.4(4) |
| N(1) | 0.0904(7) | -0.256(1) | 0.221(1) | 5.6(5) |
| N(2) | 0.2312(7) | -0.067(1) | 0.325(1) | 6.2(5) |
| N(3) | -0.3228(7) | 0.161(1) | -0.163(1) | 5.9(4) |
| N(4) | -0.1822(8) | 0.350(1) | -0.067(1) | 5.3(4) |
| N(5) | 0.261(1) | 0.141(3) | 0.148(3) | 2.0(7) |
| N(6) | 0.177(3) | 0.245(4) | 0.119(5) | 3(1) |
| C(1) | 0.0530(8) | -0.109(1) | 0.175(1) | 3.6(4) |
| C(2) | 0.075(1) | -0.192(1) | 0.203(1) | 3.8(5) |
| C(3) | 0.0963(8) | -0.043(1) | 0.209(1) | 3.9(4) |
| C(4) | 0.1727(9) | -0.057(1) | 0.274(1) | 4.7(5) |
| C(5) | -0.1891(8) | 0.137(1) | -0.049(1) | 3.5(4) |
| C(6) | -0.265(1) | 0.150(1) | -0.114(1) | 4.5(5) |
| C(7) | -0.1445(8) | 0.201(1) | -0.017(1) | 3.7(4) |
| C(8) | -0.1661(9) | 0.283(1) | -0.046(1) | 4.2(5) |
| C(9) | 0.4415(7) | 0.000(1) | 0.099(1) | 3.1(4) |
| C(10) | 0.4666(8) | -0.080(1) | 0.120(1) | 3.8(4) |
| C(11) | 0.5374(9) | -0.093(1) | 0.149(1) | 4.7(5) |
| C(12) | 0.5814(8) | -0.027(1) | 0.157(1) | 4.3(5) |
| C(13) | 0.5579(7) | 0.054(1) | 0.136(1) | 4.1(4) |
| C(14) | 0.4844(7) | 0.067(1) | 0.106(1) | 3.2(4) |
| C(15) | 0.3631(7) | 0.1279(9) | 0.054(1) | 3.1(4) |
| C(16) | 0.3055(7) | 0.189(1) | 0.024(1) | 2.9(4) |

表 4-2 Positional parameters and B(eq) for BDNT-[Au(mnt)₂]₂ (続き)

| | | | | |
|-------|-----------|----------|-----------|--------|
| C(17) | 0.2615(8) | 0.191(1) | 0.074(1) | 2.9(4) |
| C(18) | 0.2922(8) | 0.247(1) | -0.051(1) | 2.5(4) |
| C(19) | 0.333(4) | 0.236(4) | -0.099(6) | 3(1) |
| C(20) | 0.319(2) | 0.294(5) | -0.180(5) | 5(2) |
| C(21) | 0.265(2) | 0.359(3) | -0.207(4) | 4(1) |
| C(22) | 0.218(1) | 0.364(4) | -0.152(5) | 2.7(9) |
| H(10) | 0.4363 | -0.1261 | 0.1141 | 4.5 |
| H(11) | 0.5567 | -0.1454 | 0.1660 | 5.2 |
| H(12) | 0.6285 | -0.0374 | 0.1751 | 4.3 |
| H(13) | 0.5882 | 0.0962 | 0.1398 | 4.6 |
| H(19) | 0.3697 | 0.1959 | -0.0766 | 5.4 |
| H(20) | 0.3466 | 0.2781 | -0.2113 | 9.3 |
| H(21) | 0.2642 | 0.3934 | -0.2581 | 3.8 |
| H(22) | 0.1836 | 0.4093 | -0.1830 | 4.2 |

表5 室温の電気伝導度および活性化エネルギー

| 化合物 | $\sigma_{RT} / \text{Scm}^{-1}$ | 活性化エネルギー / eV |
|--|---------------------------------|---------------|
| (BDNT) ₂ [Ni(mnt) ₂] | 0.5 | 0.06 |
| (BDNT)[Pd(mnt) ₂] | 1.3 | 0.043 |
| (BDNT)[Pt(mnt) ₂] | 2.5 | 0.036 |
| (BDNT)[Au(mnt) ₂] | 0.4 | 0.05 |
| (BDNT)[Au(mnt) ₂] ₂ (粉末) | 1×10^{-2} | 0.10 |
| (BDNT)[Au(mnt) ₂] ₂ (単結晶) | 1×10^{-7} | 0.19 |

表6 磁化率

| 化合物 ^a | $C / \text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ | N/N_A | θ / K | χ_c / $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ | g 値 at 3.6K | $\Delta H / \text{G}$ at 300K |
|------------------|---|---------|---------------------|--|--|----------------------------------|
| Ni(2:1) | 0.397 | 1.01 | 3.8 | 4.5×10^{-4} | $g_{\text{BDNT}}=2.004$ $g_{\text{Ni}}=2.043$ | 13 350 |
| Pd(1:1) | 0.0386 | 0.10 | -0.43 | 2.1×10^{-4} | $g_{\text{av}}=2.019$ | 140 |
| Pt(1:1) | 0.0495 | 0.13 | -0.61 | 1.9×10^{-4} | $g_{\text{av}}=2.006$ | 13 |
| Au(1:1) | 0.0077 | 0.02 | -0.26 | 1.4×10^{-4} | $g_1=2.003$ $g_2=2.005$ $g_3=2.009$ | 17 |
| Au(1:2) (粉末) | 0.0147 | 0.04 | -0.35 | 1.0×10^{-3} | $g_{\text{av}}=2.006$ | 14 |

^a $M(m:n); (\text{BDNT})_m [\text{M}(\text{mnt})_2]_n$

表 7 赤外スペクトル

| (TBA)[Ni(dmit) ₂] | (TBA) _{0.3} [Ni(dmit) ₂] | BDNT との反応による生成物 | |
|-------------------------------|---|-----------------|-------------|
| | | 拡散法 | 混合法 |
| 2957 s TBA | 2957 w | | |
| 2928 m TBA | 2924 w | 2926 vw | 2926 vw |
| 2869 m TBA | 2869 w | 2855 vw | |
| 1478 w | 1479 w | | |
| 1381 w | | | 1402 w |
| 1350 s | 1348 w | | |
| 1174 w | 1221 br | 1244 s | 1250 s |
| | | 1148 w BDNT | 1150 w BDNT |
| | | 1115 w BDNT | 1113 w BDNT |
| | | 1076 m | |
| 1059 s | 1057 m | 1053 s | 1061 m |
| 1022 m | | | 955 w |
| 920 w | 922 w | | |
| 887 w | 885 w | 875 w | |
| 779 w | 781 w | 750 w | 747 w |
| 734 w | 734 w | | |
| 511 w | 503 w | 494 m | 494 m |

第 4 章

新規非平面ドナー分子 BEDT-ATD の塩の構造と物性

M. Uruichi, K. Yakushi and Y. Yamashita

Spectroscopic Study of Narrow-Band Organic Metal (BEDT-ATD)₂PF₆(THF)
without Dimerized Structure

J. Phys. Soc. Jpn., **68**, 531(1999).

M. Uruichi, K. Yakushi and Y. Yamashita

Temperature-Dependent Reflection Spectra of Metallic
(BEDT-ATD)₂X(THF) (X = PF₆, AsF₆)

Synth. Met., **103**, 2206(1999).

K. Yakushi, M. Uruichi, Y. Yamashita

Phase transition in narrow-band organic metals
(BEDT-ATD)₂X(solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO)

Synth. Met., **109**, 33(2000).

M. Uruichi, K. Yakushi and Y. Yamashita

Optical properties and metal-insulator transitions in organic metals
(BEDT-ATD)₂X(solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO)

[BEDT-ATD = 4,11-bis(4',5'-ethylenedithio-1',3'-dithiole-2'-ylidene)-

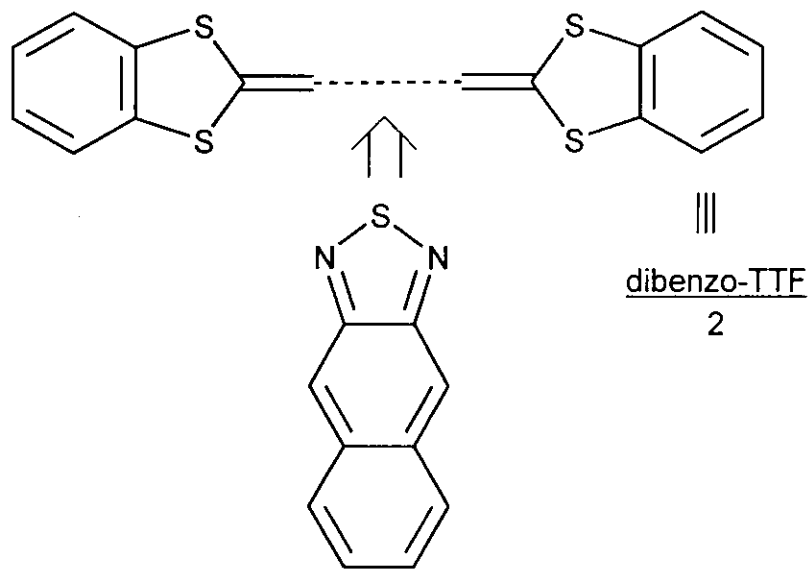
4,11-dihydroanthra[2,3-c][1,2,5]-thiadiazole]

J. Mater. Chem., submitted.

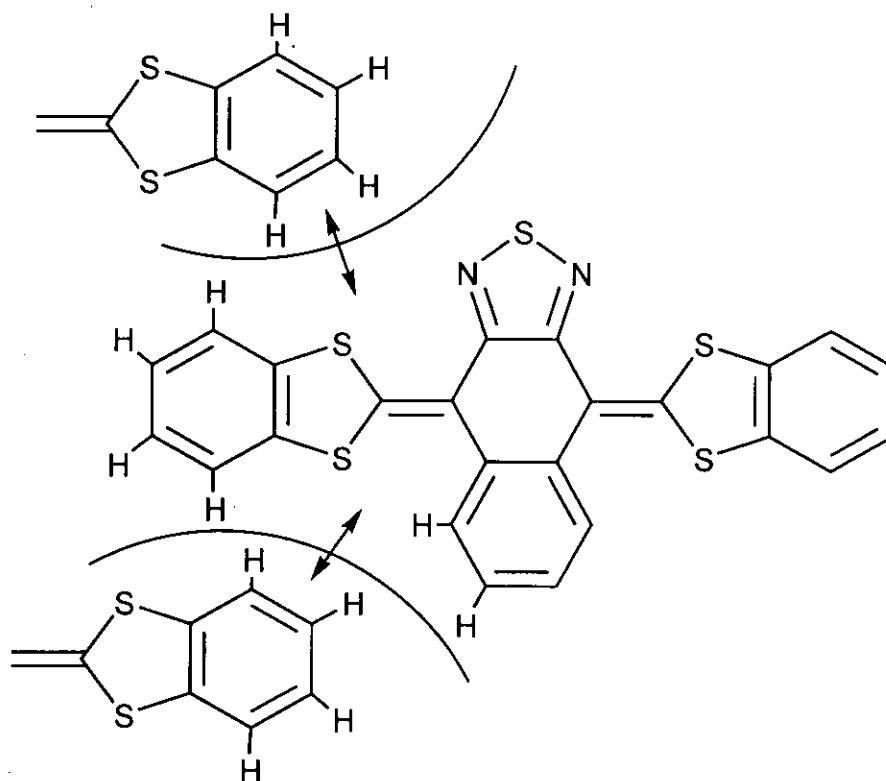
4.1 序論

BEDT-ATD(4,11-bis(4',5'-ethylenedithio-1',3'-dithiol-2'-ylidene)-4,11-dihydroanthra[2,3-c][1,2,5]thiadiazole)は最近合成された非平面のバタフライ構造を持つ分子である。前章まで述べてきたBDNTと同様、この非平面性はS…N間に働く引力とS…H間に働く反発力の競争で起こり、BDNTとよく似た構造をなしている。しかし有機伝導体となる可能性を考えた場合、以下のような分子設計の観点より、BDNTに比べBEDT-ATDの方が有利であると考えられる。BDNTとはスキーム1に示すようにdibenzo-TTFを半分にし、その間にナフトチアジアゾールの π 共役系をはさんだ骨格をしている。しかし、TTF誘導体の化合物で見られるような二次元シートの相互作用をしようとすると、スキーム2に示すような単純な分子モデルからも容易に予想されるように、分子の内側にしかSがない上ベンゼン環およびナフタレン環の水素の立体障害が存在するため分子同士が近づくことができない。そのため、分子間相互作用をするのに極めて不利であり、得られる物質は一次元的となる。実際これまで知られているBDNT化合物はいずれもこの障害をうまく克服することができないでいる。一方BEDT-ATDの基本骨格はスキーム3のとおりBEDT-TTFとみなすことができる。スキーム4から分かるようにS…S接触を作り二次元的シート構造をとる可能性が増している。さらに間にはさまれる π 共役系もナフタレンからアントラセンに拡張されている。サイクリックボルタモグラムの結果は、第1および第2酸化電位の差が90mVと小さい。¹ この電位差より on-site (on-molecule) クーロンエネルギーUの大きさも小さいと推測される。小さな on-site クーロン反発Uを持つドナーまたはアクセプターを見つけることは新しい有機金属を得る上で重要である。電解酸化により得られるBEDT-ATDの2:1電荷移動塩は結晶中に様々な有機溶媒分子を含み、(BEDT-ATD)₂X(solvent)と表わされる。これらの化合物は室温で同形で、いずれも金属的であることが電気伝導度、熱電能およびスピン磁化率の測定で確かめられた。^{2,3} また低温で金属-絶縁体(MI)転移を示し、MI転移温度は対アニオンや結晶中の溶媒に依存している。これらの電荷移動塩の中で(BEDT-ATD)₂X(THF)(X=PF₆, AsF₆)は3Kまでスピン磁化率に変化を示さない。これら2つの化合物の熱電能が50Kまで測られたがこの温度領域で変化は見られなかった。一方、例えば(BEDT-ATD)₂PF₆(DHF)は150KでMI転移を起こす。

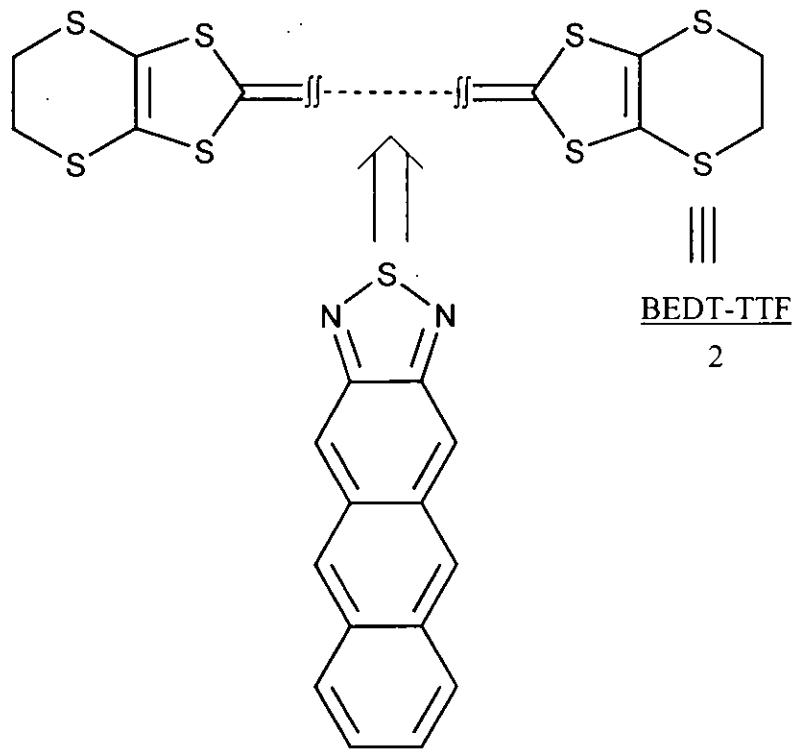
これらの化合物は金属と絶縁体の境界上にあると考えられ、圧力をかけたり対アニオンや結晶溶媒の違いといったとても小さな構造変化がMI転移温度に大きく影響を与える。⁴ 通常一次元系では静水圧や化学的圧力はチェーン間の相互作用を強め、それによりMI転移を抑える。この一般的な傾向とは逆に、(BEDT-ATD)₂X(solvent)の系では小さ



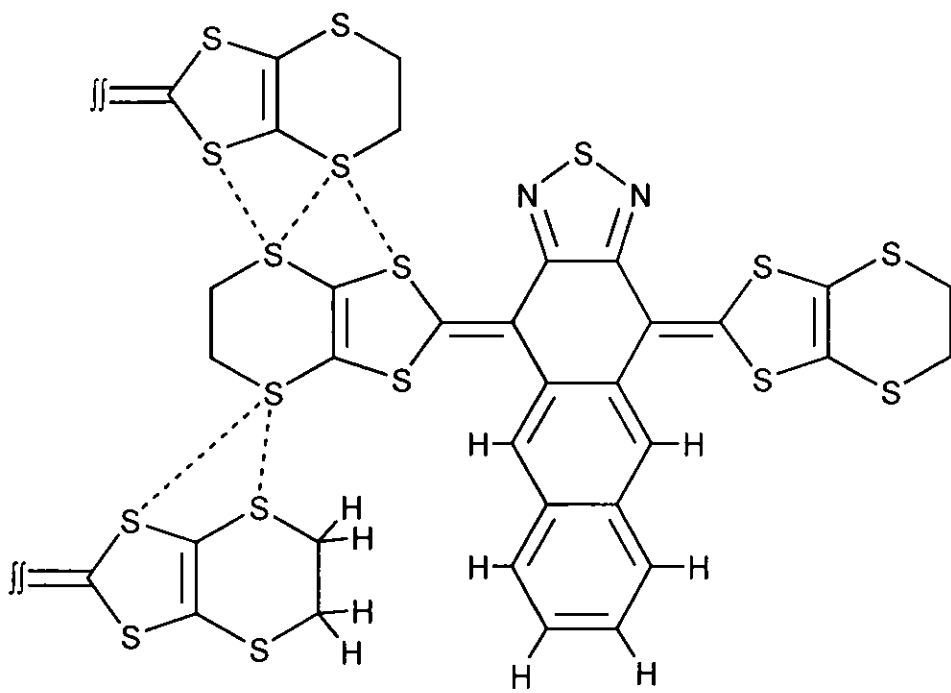
スキーム1



スキーム2



スキーム3



スキーム4

な対アニオンや小さな有機溶媒が MI 転移温度を押し上げている。反射分光、静磁化率の測定を行い、その結果と低温 X 線回折実験を比較して、何が MI 転移温度を支配しているのかを知ることがこの研究の目的である。またバンド構造を計算結果と実測のスペクトルより得られるデータを比較し再検討する。

4.2 実験

(BEDT-ATD)₂X(solvent)塩の結晶は分子科学研究所、山下博士によりそれぞれの溶媒(テトラヒドロフラン (THF)、2,5-ジヒドロフラン (DHF)、1,3-ジオキソラン (DO))中で X-アニオン存在下電解酸化で得られた。結晶は黒色針状晶で、結晶の典型的サイズは 1.0 x 0.1 x 0.05 mm³で、それぞれ b、c、a 軸方向である。結晶の面は Rigaku AFC-7R-2 4 軸回折装置を用い X 線回折法で求めた。低温の X 線回折測定は Rigaku R-AXIS-4 イメージングプレート測定装置を用いて行った。サンプルの結晶を温度コントロール可能な低温窒素ガス吹き付け機で冷却した。ノズルと結晶の距離は 8mm。結晶の構造は直接法で解き、SHELXS86 および teXsan を用い full-matrix 最小自乗法で精密化した。^{5, 6}

粉末サンプルの静磁化率は Quantum Design 社 MPMS-7 SQUID magnetometer を用いて 1T 磁場中、2K から 300K の温度領域で測定した。静磁化率への反磁性項の寄与については以下の方法で差し引いた。1) 中性の BEDT-ATD は粉末サンプルのモル反磁性磁化率を直接測定した。2) アニオンのモル反磁性磁化率は文献値を用いた。3) 溶媒のモル反磁性磁化率は Pascal 則に従い計算した。表 1 に用いた反磁性磁化率を示す。

偏光反射スペクトルは顕微鏡と組み合わせられた 2 つの分光器で測定されたデータをつないで得られた。表 2 に測定領域と分光器、光源、detector、ビームスプリッターおよび偏光子の組み合わせをまとめる。反射率の Reference にはガラス板に蒸着した金 (600-12000 cm⁻¹) と Si 単結晶 (11000-30000 cm⁻¹) をそれぞれ用いた。単結晶は銅板上にシリコングリースで固定し、結晶の面が入射光を向くようにゴニオメーターを用いて調節した。低温測定の場合は、XYZ ステージに取り付けた cryostat、Oxford CF1104s の先の cold head に小さなゴニオメーターヘッドを付けた。サンプルをゴニオメーターの上に置き、サンプル上だけ覗ける窓のついた radiation shield で覆い、さらに KBr 窓のついた vacuum shroud で覆う。温度センサーはサンプルのすぐ下に来るようサンプルホルダーに埋め込んだ。cryostat はサンプルを冷やす前に turbo-molecular pump で 10⁻⁵ Pa まで真空引きをした。低温にしたときサンプルの表面に不純物がつかないように、radiation shield の窓は測定するときだけ開けた。金を蒸着したガラス板をサンプルの近くに置き cryostat に一緒に入れ反射率の Reference として用いた。これは KBr 窓を透過することによる分光的影響が出

ないようにするためである。この内側の金の反射を cryostat の外にある金を参照に各温度で追跡し異常のないことを確かめた。

Raman 散乱スペクトルは波長 633 nm の He-Ne laser で励起して測定した。Renishaw Ramascope System-1000。レーザーの出力は 6 μ W で、単結晶の 5 μ m ϕ 位の範囲に焦点を結ばせた。入射光は c 軸に平行に偏光し、散乱光は全ての偏光方向の成分を集めた。単結晶は銅板上にシリコングリースで固定した。低温測定の場合は、XYZ ステージに取り付けた cryostat、Oxford CF1104s の先の cold head にサンプルを置き、薄い石英板のついた radiation shield で覆い、さらに石英窓のついた vacuum shroud で覆う。cryostat はサンプルを冷やす前に diffusion pump で 10^{-5} Pa まで真空引きをした。温度センサーはサンプルのすぐ下に来るようにサンプルホルダーに埋め込んだ。焦点距離の長い(20 mm)対物レンズ Mitsutoyo M Plan Apo 20x を用いて測定した。

equilibrium geometry や分子軌道は HyperChem-R5.1 program system 内の PM3 半経験法を用いて計算した。

表 1 反磁性磁化率 / $10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$

| | |
|------------------|-------|
| BEDT-ATD | -2.44 |
| PF_6^- | -0.67 |
| AsF_6^- | -0.72 |
| BF_4^- | -0.39 |
| THF | -0.52 |
| DHF | -0.41 |
| DO | -0.45 |

表 2 反射スペクトル

| | FT-IR 分光器 | | | multi-channel detection system |
|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|--|
| | Nicolet Magna 760 600-12000 cm^{-1} | | | Atago Macs 320 11000-30000 cm^{-1} |
| 測定領域 | 600-4000 cm^{-1} | 3500-10000 cm^{-1} | 9000-12000 cm^{-1} | 11000-30000 cm^{-1} |
| 光源 | globar light | halogen lamp | halogen lamp | Xenon lamp |
| detector | MCT | MCT | Si photodiode | photodiode array system |
| beam splitter | KBr | Quartz | Quartz | |
| 偏光子 | wire-grid | Glan-Thmpson | Glan-Thmpson | Glan-Thmpson |

4.3 結果

4.3.1 室温の結晶構造

(BEDT-ATD)₂X(solvent)塩 (X=PF₆, AsF₆, BF₄; solvent=THF, DHF, DO) の結晶構造はいずれも単斜晶系に属し、空間群 P2₁/a で同形である。それぞれの格子定数を表 3-1 にまとめておく。それぞれの化合物のさらに詳しい実験データおよび座標データは付記に示す。図 1 にこの系で典型的な(BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の結晶構造を示す。表 3-1 に示したとおり他の塩もほぼ同じ格子定数を持ち、結晶構造も等しい。すなわち、対アニオンや溶媒を変えたことによるユニットセルの構造の違いはほとんどない。このことは結晶構造がかさ高い BEDT-ATD 分子によって決まっており、対アニオンや溶媒分子はその間のすき間を埋めているだけであることを意味している。図 2 に示すように非平面な BEDT-ATD 分子が b 軸に沿ってらせん対称でスタックしている。ユニットセルにはこのカラムが 2 本存在し、a 軸方向の映進対称で関係付けられている。c 軸方向の等価なカラム間では、隣接する BEDT-ATD 分子の最も短い S⋯S 原子間距離がいずれの塩も 3.6~3.7Å の範囲内にあり、二次元的なシート構造と考えることができる。この系においてエチレンジチオール基 (BEDT-TTF 分子の骨格を半分にしたものに等しい) はスタック軸に対し横の方向の相互作用において重要な役割を果たす。分子間 S⋯S 接触による二次元ネットワーク構造が多くの BEDT-TTF を用いた有機金属で観測され、金属的導電性の大きな要因と考えられている。⁷ 一方、このシート間には対アニオンや溶媒分子が存在し、BEDT-ATD 分子の直接の相互作用を妨げている。この対アニオンや溶媒分子はそれぞれ(0,0,1/2)と(0,0,0)とちょうど対称中心に位置しており、これらの分子をはさむ2つの BEDT-ATD 分子は互いに等価な関係になる。溶媒分子には disorder が存在し、BF₄ 塩では BF₄ アニオンも disorder している。

4.3.2 室温反射スペクトルとバンド構造

(BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の単結晶の(100)面を用い E//b および E//c の偏光反射スペクトルを測定したところ図 3 のように明らかな異方性が見られた。特に E//b のスペクトルには赤外領域に intra-HOMO バンド吸収と考えられるブロードな分散が見られるのに対し、E//c のスペクトルには見られなかった。この大きな異方性は、これらの化合物がほとんど一次元性の伝導体であることを意味している。c 軸方向のカラム間の S⋯S 原子間距離が近いにもかかわらず電荷移動の相互作用は小さい。この結果と結晶構造を考えあわせると、電子相関の効果が弱ければ 3/4-filled の一次元性金属バンドが予想される。実際に今枝らにより 150K 以上における金属的輸送や磁氣的性質が示されている。⁴ しかし図 3 に示

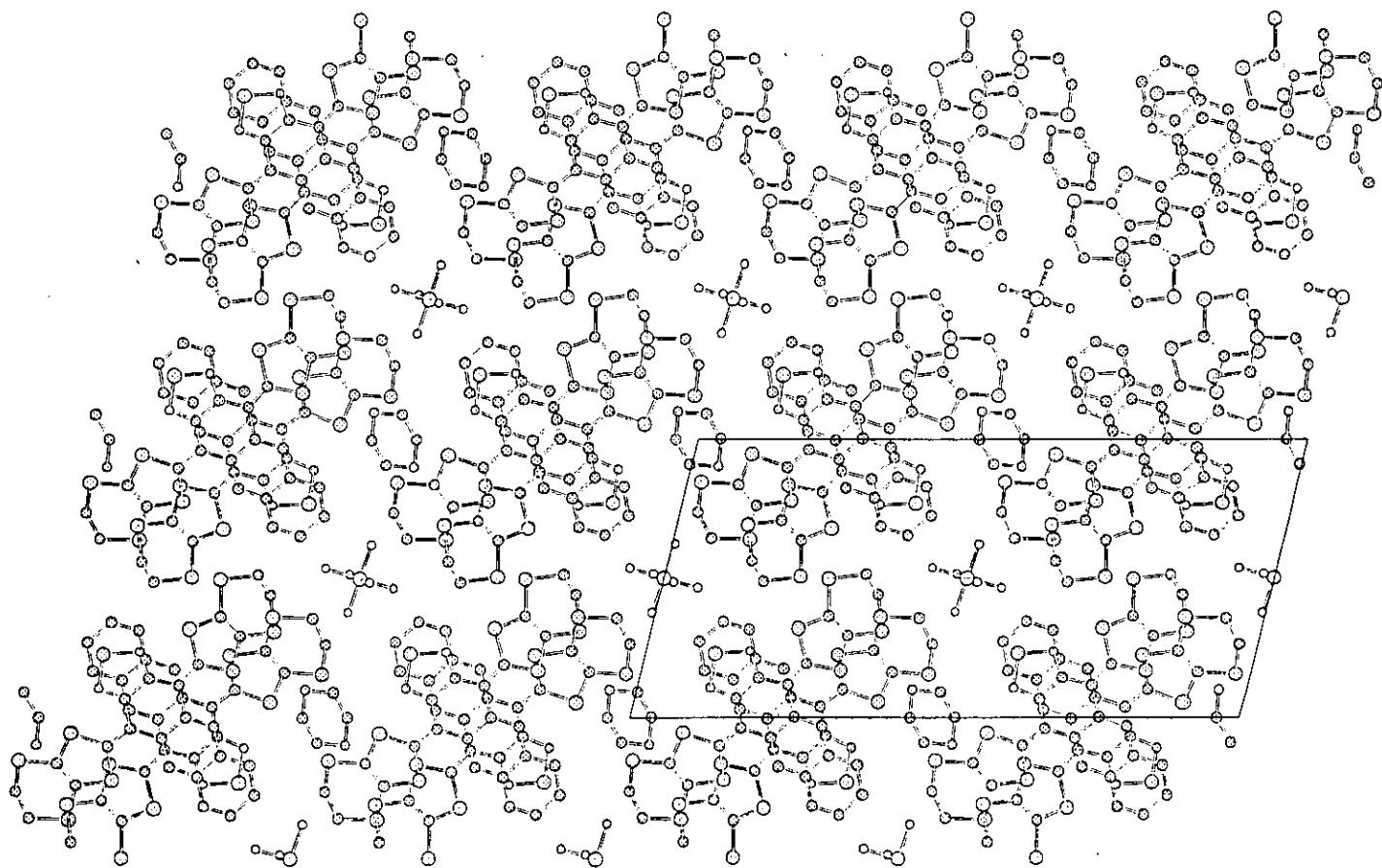


図1. $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{THF})$ の結晶構造

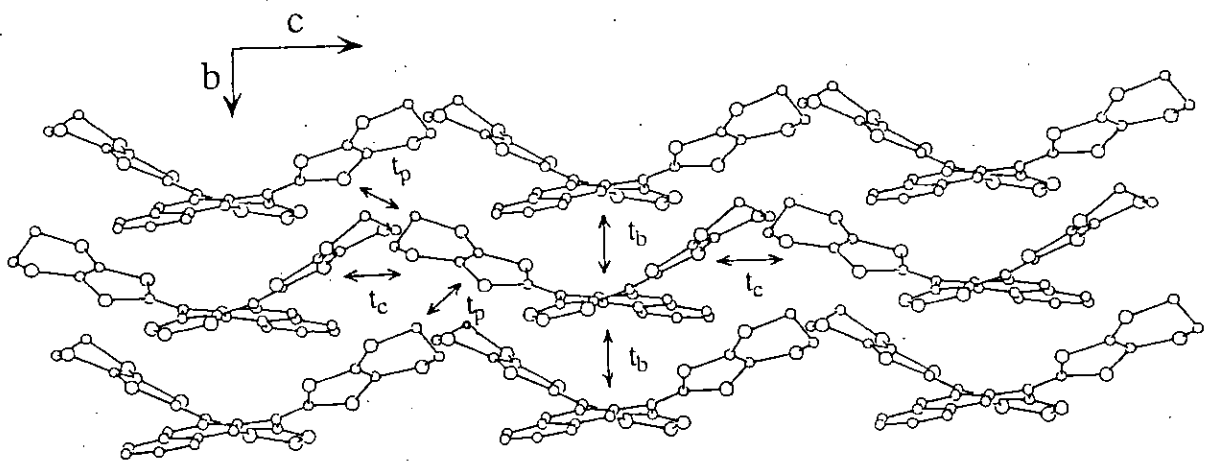


図2. BEDT-ATDのカラム構造および分子間相互作用

すように、E//b のスペクトルに現れる化合物の金属的挙動から予測される Drude-like なピークも低波数側では計算結果（点線）に比べて反射率が非常に低く、不一致が大きくなっている。これはこの系に強い電子相関があるためと考えられる。いずれの化合物においても得られる偏光反射スペクトルはほぼ等しく、電子状態も似通っていることが分かる。

これらの偏光反射スペクトルの Kramers-Kronig 変換により得られた伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ を図4に示す。低エネルギー側の吸収バンドは E//b でのみ観測されており、励起エネルギーも非常に低いことから intra-HOMO バンド遷移に帰属されると考えられる。この吸収バンドより見積もられるプラズマ振動数の値は HOMO バンドのバンド幅の情報を与えてくれる。最も簡単にプラズマ振動数を見積もるには Drude モデルを用いてカーブフィッティングする方法がある。この方法は典型的な金属について Drude 項を再現してくれる。しかし今回の化合物については前述したように反射スペクトル $R(\omega)$ の形が Drude モデルと大きくずれているため、この方法はふさわしくない。そこで次式の f -sum 則を用いてプラズマ振動数を見積もった。⁸

$$\omega_p^2 = \frac{2}{\epsilon_0 \pi} \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega \quad (1)$$

$\sigma(0)$ の値は室温の dc 伝導度 (30 Scm^{-1}) を用いて直線で $\sigma(\omega)$ から外挿し、 ω_0 として $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ まで積分した。この方法で見積もられたプラズマ振動数の値は 3600 cm^{-1} であった。//c のスペクトルの低波数領域については 16K までこの様な金属的分散は観測されない。これは overdamping 効果によるものであると考えられる。⁹ Drude モデルに従う場合、反射率はプラズマ edge 付近の $\omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ で最小になる。そこで E//c については低波数領域の phonon 分散を除いた反射率 R の平均的な値 0.16 から関係式 $R = (\sqrt{\epsilon_\infty} - 1) / (\sqrt{\epsilon_\infty} + 1)$ に従い $\sqrt{\epsilon_\infty}$ を見積もることにした。600 cm^{-1} まで反射率が最小になる位置は見当たらないので $\omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty} < 600 \text{ cm}^{-1}$ 、従って $\omega_p // c < 820 \text{ cm}^{-1}$ と見積もることができる。

今回得られた結果と以前今枝らが計算したバンド構造⁴とを比較する。以前今枝らは重なり積分 S を計算し、移動積分 $t = -10\text{S}$ の関係式よりそれぞれの移動積分を $t_b = -0.056$ 、 $t_p = 0.016$ 、 $t_c = -0.0015 \text{ eV}$ と導き出した。これらの移動積分の方向を図2に示す。tight-binding 近似を仮定し、次式に従いエネルギー分散 $E(k_b, k_c)$ を求めた。

$$E(k_b, k_c) = 2t_c \cos(k_c c) \pm 2\sqrt{t_b^2 + t_p^2 + 2t_b t_p \cos(k_c c) \cos(k_b b / 2)} \quad (2)$$

得られたバンド構造と Fermi 面を図5(上)に示す。Fermi 面は c^* 軸方向が二次元的に閉じかかっている。このほとんど二次元的な Fermi 面の振る舞いはカラム間方向の移動積分

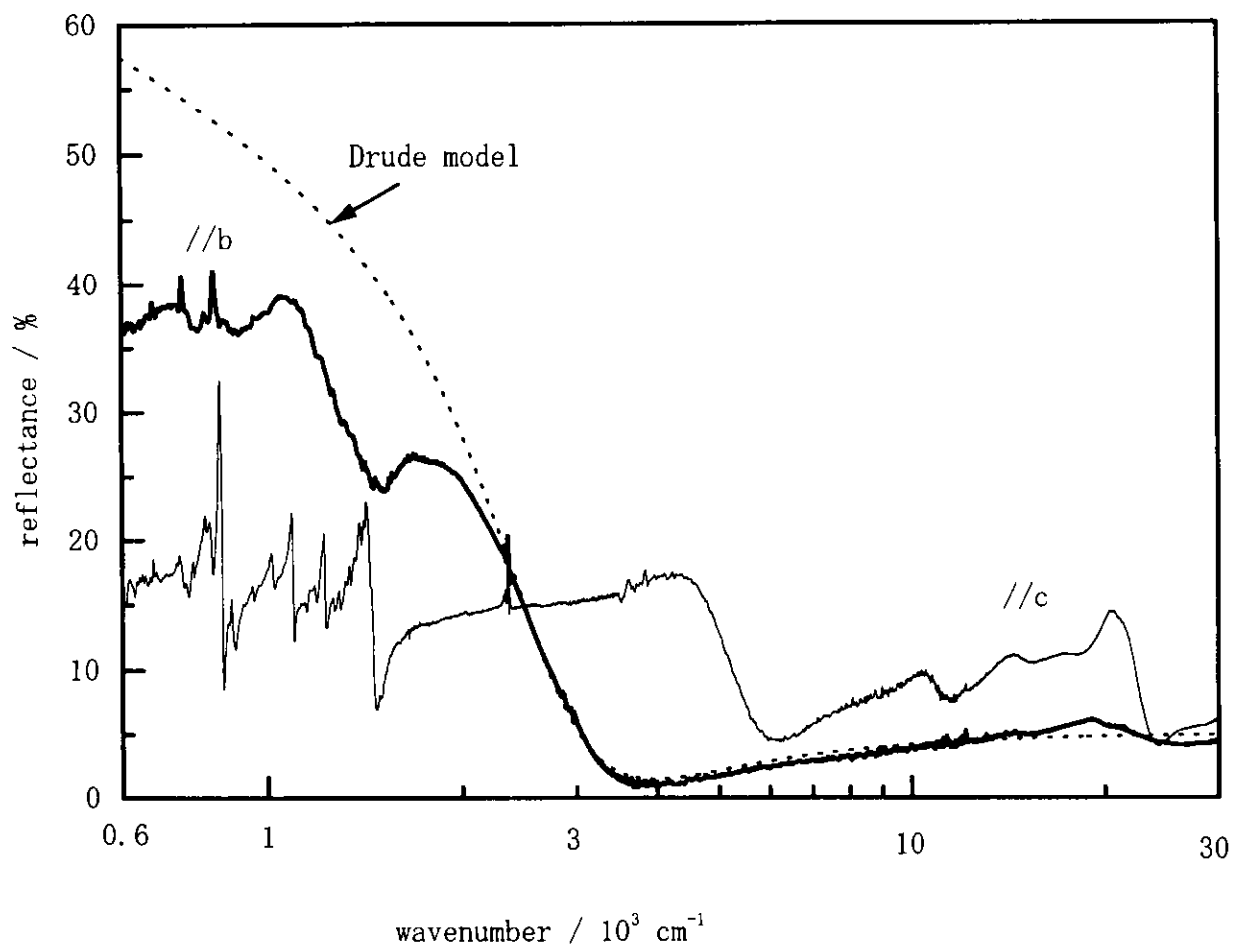


図3. (BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の偏光反射スペクトル

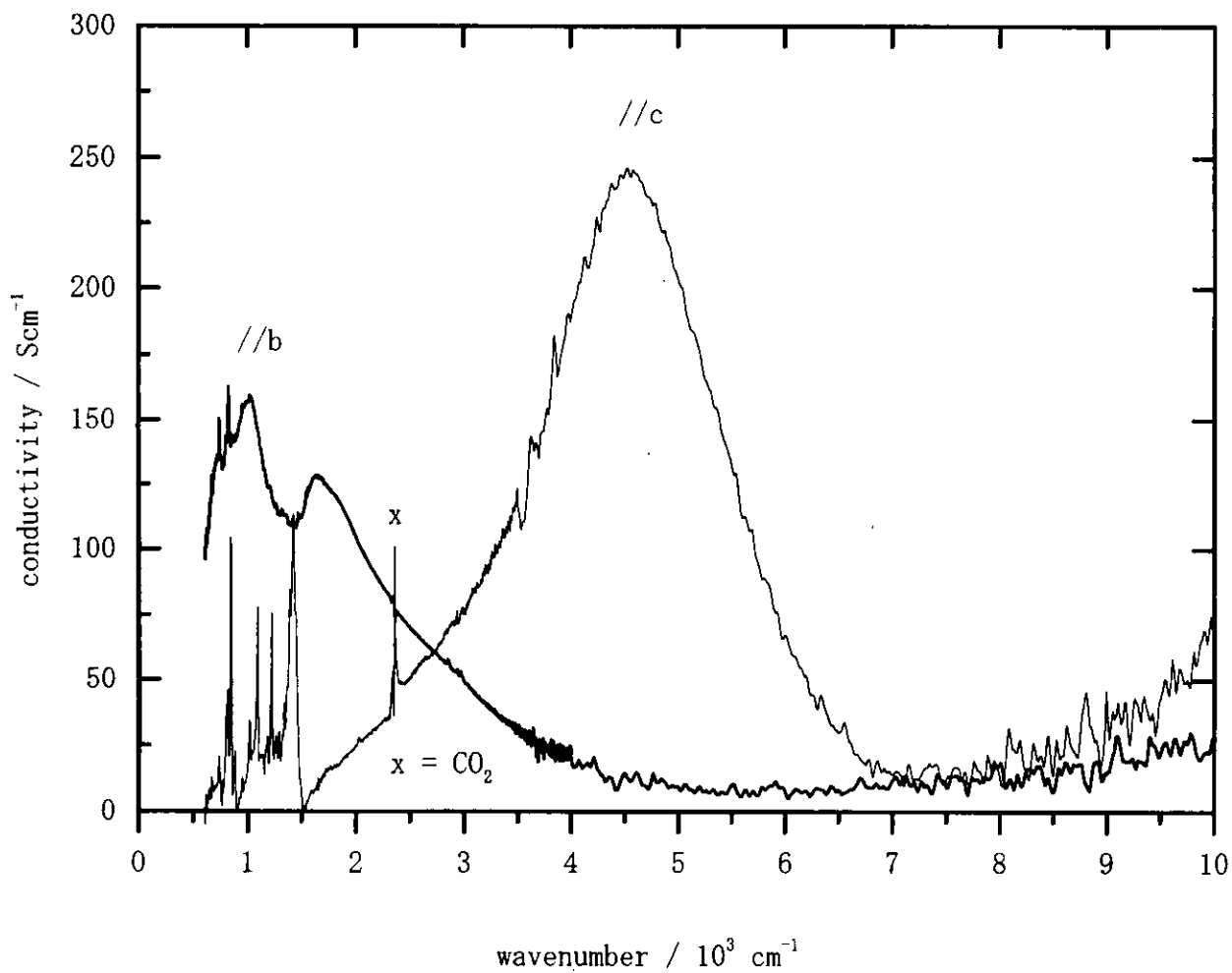
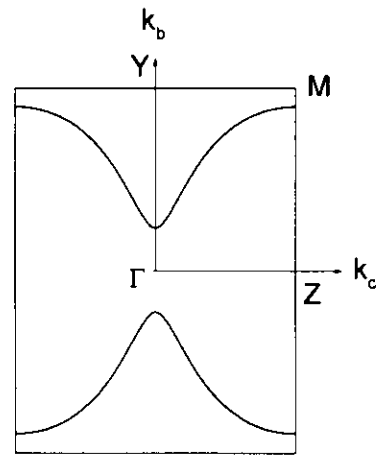
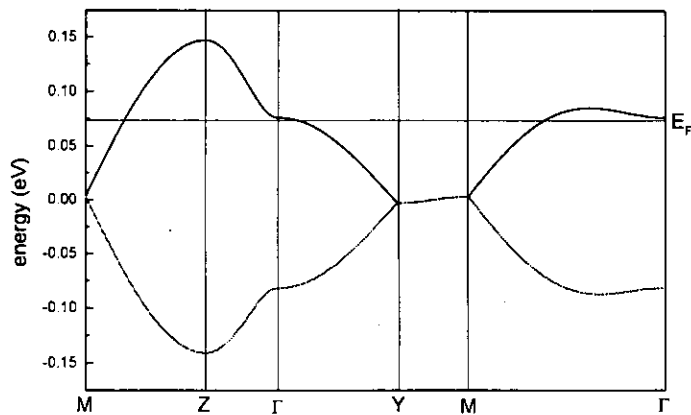
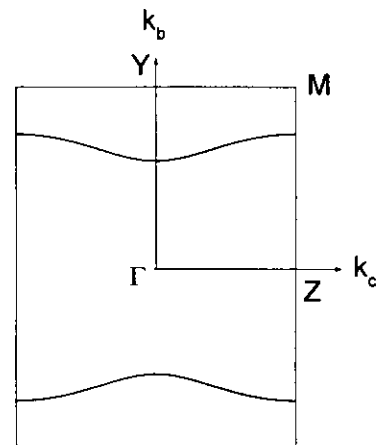
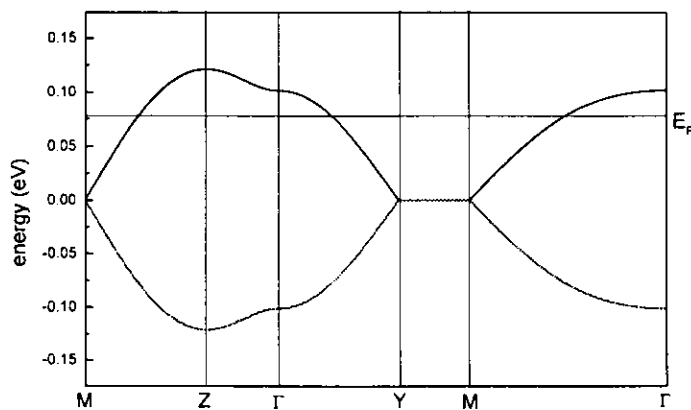


図4. (BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の伝導度スペクトル



$$\left(\begin{array}{l} t_b = -0.0557 \text{ eV}, t_c = -0.0015 \text{ eV}, t_p = +0.0163 \text{ eV} \text{ } ^1) \\ \omega_p (\parallel b) = 3700 \text{ cm}^{-1}, \omega_p (\parallel c) = 3000 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right)$$

1) K. Imaeda et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 205(1997).



$$\left(\begin{array}{l} t_b = -0.0557 \text{ eV}, t_c = 0.00 \text{ eV}, t_p = +0.005 \text{ eV} \\ \omega_p (\parallel b) = 3630 \text{ cm}^{-1}, \omega_p (\parallel c) = 740 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right)$$

図5. (上) 重なり積分から導かれるバンド構造および
(下) 伝導度スペクトルより期待されるバンド構造

t_p が t_b に対し $|t_{//}/t_{\perp}| \approx 3$ と比較的大きいためである。 t_p は $E//b$ の吸収バンドにも $E//c$ の吸収バンドにも寄与しているので、今枝らが求めたこれらの移動積分の値を用いて次式に従い両偏光方向のプラズマ振動数 $\omega_p(//b)$ と $\omega_p(//c)$ を計算した。

$$\omega_p^2(i) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\iint f(E(k_b, k_c)) \frac{\partial^2 E(k_b, k_c)}{\partial k_i^2} dk_b dk_c}{\iint f(E(k_b, k_c)) dk_b dk_c} \quad (3)$$

$E(k_b, k_c)$ は式(2)のバンドの二次元的分散、 $f(E)$ は Fermi-Dirac 関数、 i は偏光方向である。得られたプラズマ振動数の値は $\omega_p(//b) = 3700 \text{ cm}^{-1}$ および $\omega_p(//c) = 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\omega_p(//b)$ は前述の伝導度スペクトルからの計算により得られる値 3600 cm^{-1} とほぼ一致している。一方 $\omega_p(//c)$ の値は $E//c$ の反射スペクトルの結果を説明するには大きすぎる。このことから t_b の予測はあっているのに対しカラム間方向の移動積分 t_p の値は大きく見積もりすぎていると考えられる。そこで b 軸方向の移動積分 t_b は同じ値を用い、 c 軸方向に寄与する移動積分は $t_p = 0.005$ 、 $t_c = 0 \text{ eV}$ と仮定することにした。そうして得られたプラズマ振動数の値は $\omega_p(//b) = 3630 \text{ cm}^{-1}$ および $\omega_p(//c) = 740 \text{ cm}^{-1}$ 。これらの移動積分の値を用いて再計算して得られるバンド構造と Fermi 面を図 5 (下) に示す。理論計算で得られるものよりこちらの方が現実のバンド構造に近いと思われる。Fermi 面は擬一次元的な形となっている。この 0.24 eV というバンド幅は有機金属のなかでは非常に狭く、強い電子相関の系であることを示している。実際室温の伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ は上で述べたように Drude 的でない。むしろ低波数側で増加せずに dc 伝導度での値、約 30 Scm^{-1} へと減少している。これも電子相関の効果のためである。そのようにせまいバンド幅でありながら化合物が金属的であるのは、大きな分子を用いたことで on-site クーロンエネルギーが小さくなったためと考えられる。

中性 BEDT-ATD および $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{DHF})$ の CH_2Cl_2 溶液の紫外可視吸光スペクトルと $E//c$ の伝導度スペクトルとを比較したものが図 6 である。 $E//c$ のスペクトルにはバンド間遷移 (分子内電子遷移) が約 5000 cm^{-1} と低波数の領域に現われる。この吸収バンドは 2 番目の HOMO から SOMO への分子内遷移、別の言い方をすると 2 番目に高い価電子帯から伝導バンドへのバンド間遷移に帰属される。励起エネルギーがとても低いのは、この大きな分子が拡張された π 共役系であるためである。それ以外の約 $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と約 $27 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の高波数のバンドは中性 BEDT-ATD 分子の分子内電子遷移に帰属することができる。一方 $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以下のバンドは BEDT-ATD^+ カチオンラジカルに由来するものである。これらは全て固体状態でのバンド間遷移として解釈できる。

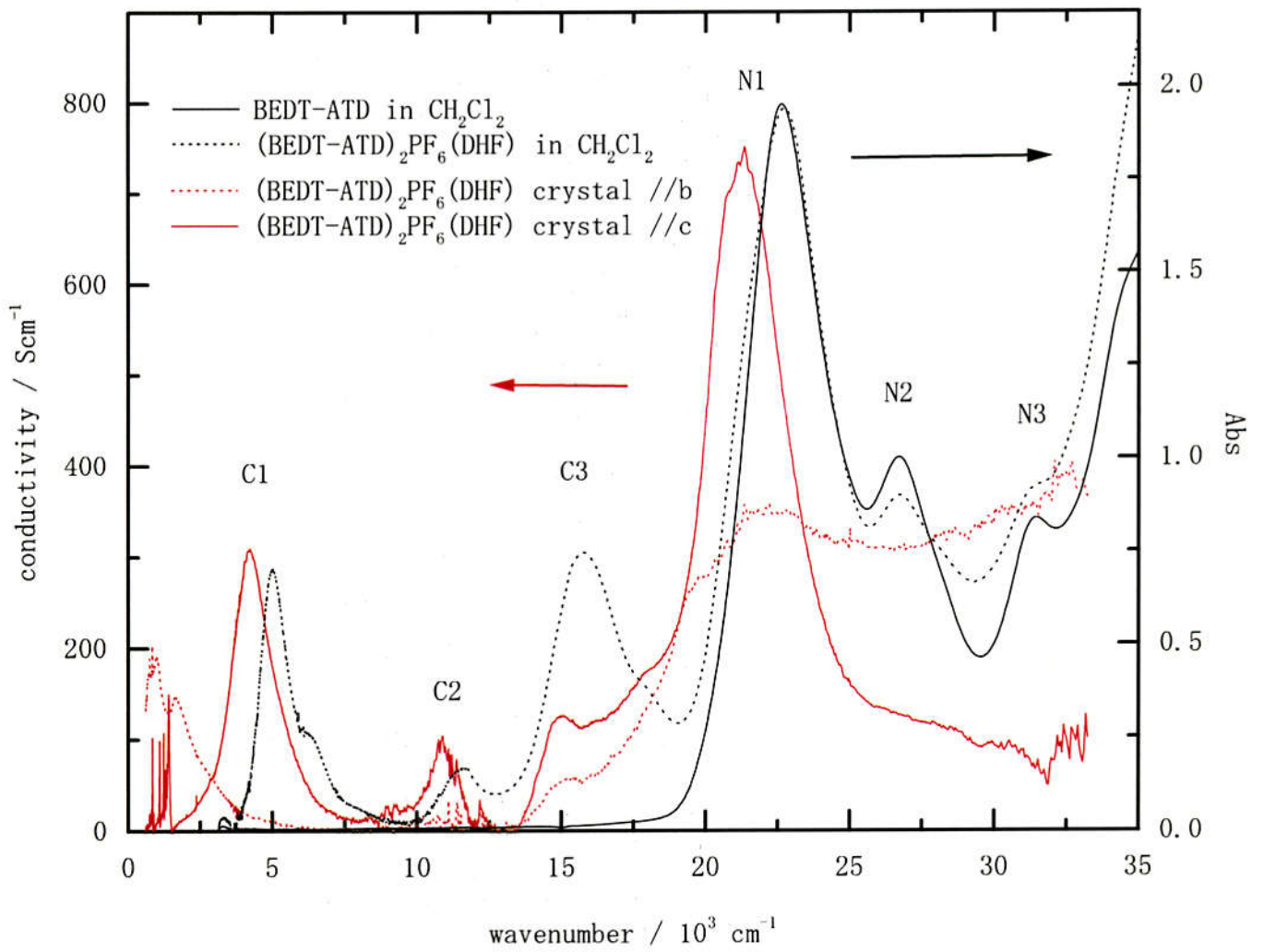


図6. BEDT-ATD塩の電子遷移

4.3.3 静磁化率

低温領域のキュリー則に従う成分を不純物や格子欠陥によるものとして除いた静磁化率の測定結果を図 7 に示す。いずれの化合物も残る常磁性磁化率は $0.5 \sim 1.5 \times 10^{-3}$ emu/mol である。相転移温度前後で曲線の変化を示さず、150K 付近に少しふくらみが見られるものの低温までほぼ一定である。このことからこの化合物は Pauli 常磁性であるといえる。単純な tight-binding バンドモデルを仮定すると一次元金属の Pauli 常磁性磁化率は次の式で与えられる。

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{\pi t \sin(\pi \rho / 2)}$$

N_A はアボガドロ数、 μ_B はボーア磁子、 t は移動積分、 ρ は電荷移動度である。室温の磁化率と BEDT-ATD 一分子あたりの $\rho=0.5$ より t は $0.11 \sim 0.23$ eV と見積られる。

一次元のスピン系で絶縁化を考える場合、伝導電子が逆向きのスピンでペアを作って spin singlet 状態になる spin-Peierls 転移が考えられる。この化合物の場合、2つの BEDT-ATD 分子につき1つのホールがあるので、ホールが spin singlet 状態になるには BEDT-ATD 分子は四量化することになり、 $b^*/2$ の超格子を生じる。ただし、この singlet のペアが低温で生じていれば系は反磁性状態となり、常磁性磁化率は低温で 0 へと減少していくはずである。しかし、いずれの塩もそのような変化は見られない。このことからこの相転移は四量化による $2k_F$ の格子ひずみではなく、二量化して2分子に1スピンの局在化している $4k_F$ の格子ひずみであると考えられる。また、常磁性磁化率の大きいことから強相関の系であることが示される。この常磁性磁化率の大きさは、やはり強相関の擬一次元性伝導体(TMTTF)₂X ($0.5 \sim 0.6 \times 10^{-3}$ emu/mol) ¹⁰ より大きく、擬一次元 Mott 絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂X(X=ICl₂,AuCl₂) ¹¹ とほとんど同じ程度である。

4.3.4 偏光反射スペクトルの温度依存性

(BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の b 軸 (伝導軸) 方向に偏光させて各温度で反射スペクトルを測定した。Kramers-Kronig 変換して得られる光学伝導度スペクトルを図 8 に示す。温度が下がるにつれて低波数側の伝導度が増加しており、金属的挙動と一致している。また低温で下向き dip が現われ、温度を下げるにつれて強度が増加する。これは vibronic モードであると考えられる。vibronic モードは electron-molecular-vibration coupling 理論により説明される。¹² この理論はまず二量体の場合で形式化され、そして直鎖の系へと拡張された。¹³ この理論によればこのバンドは二量体のカップルした振動から生じる。¹⁴ 2つの分子が anti-phase で振動すると、二量体となった分子の中心を結ぶ方向に振動する

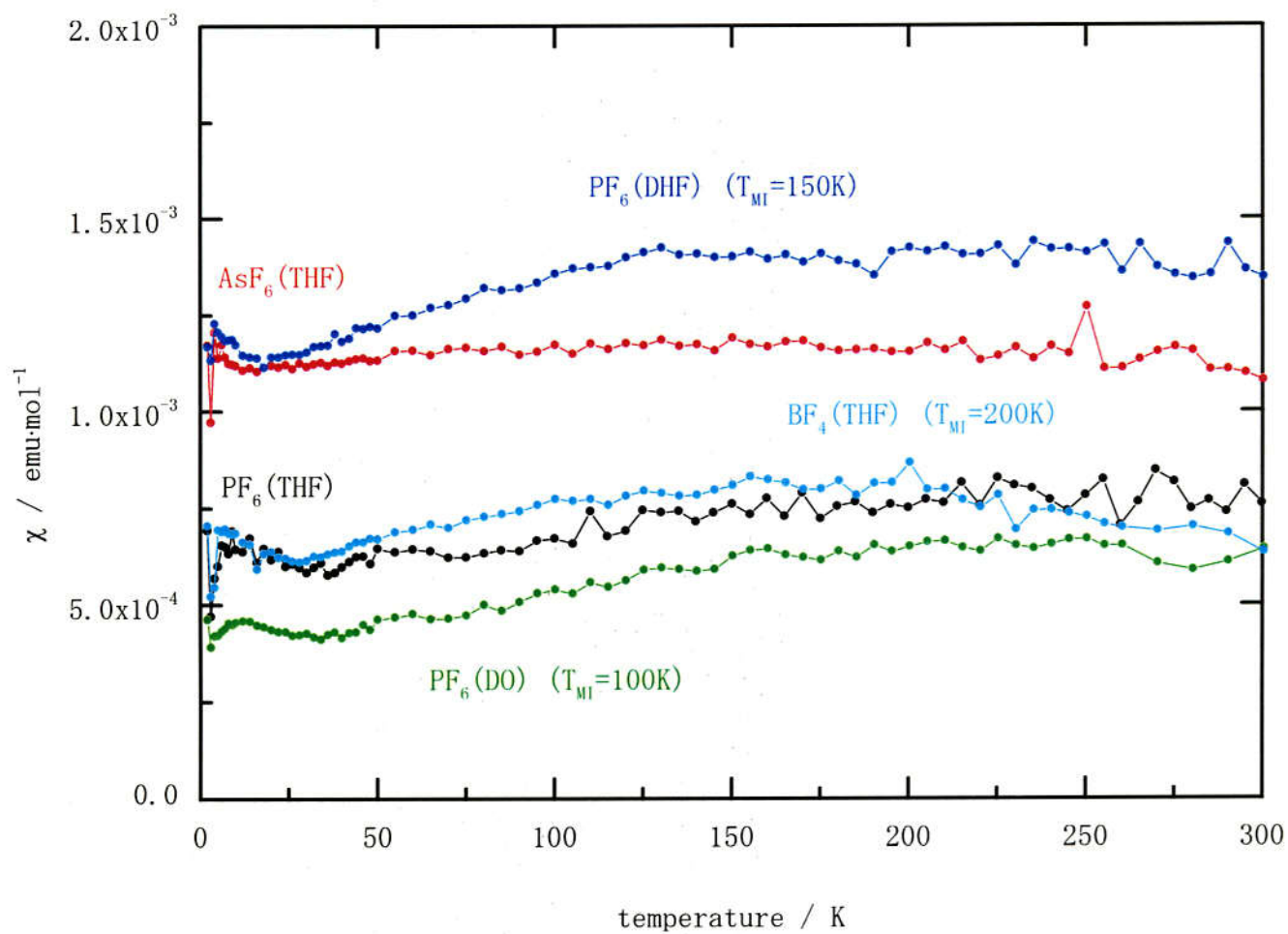


図7. 生成物のCurie成分を除いた静磁化率

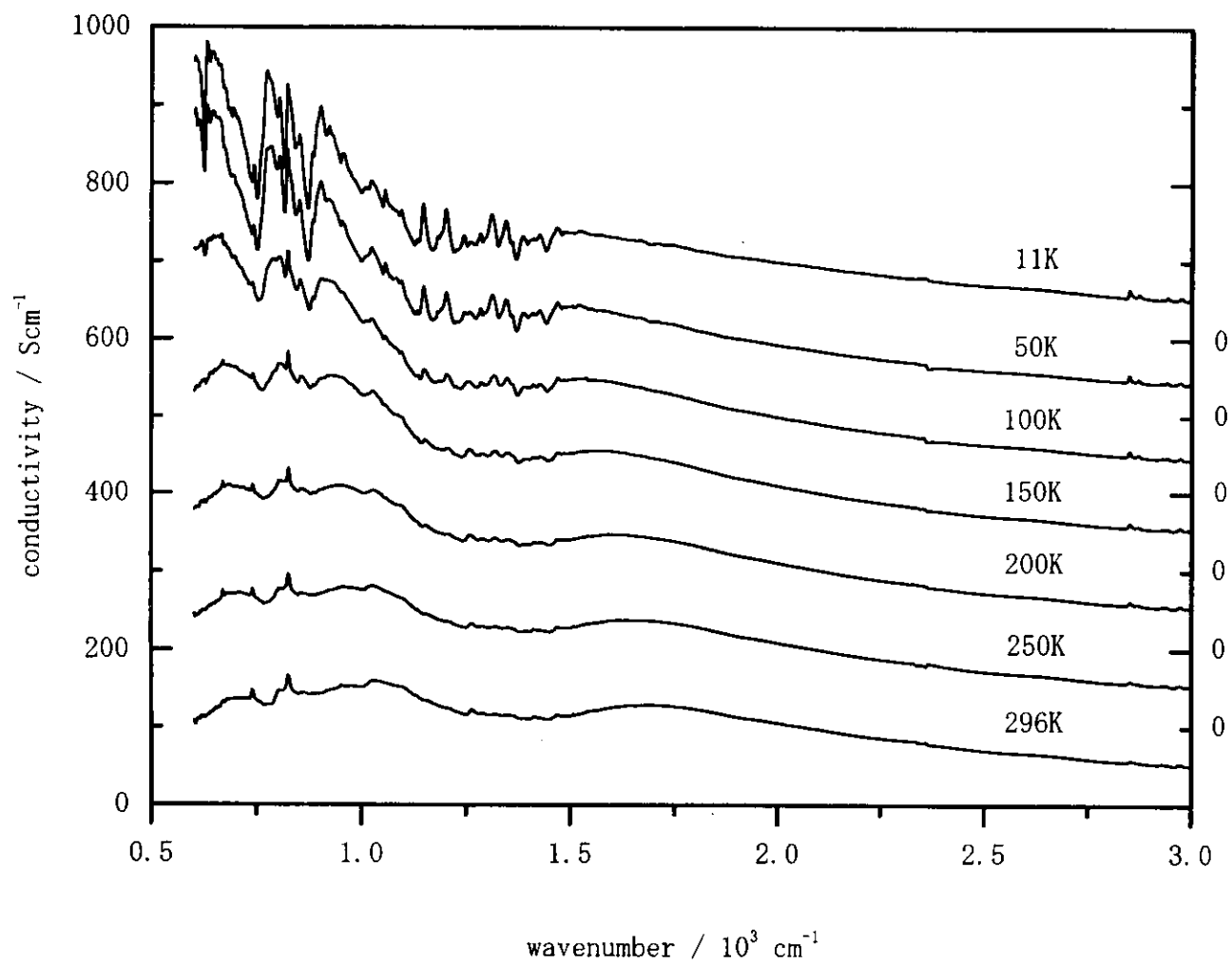


図8. (BEDT-ATD)₂PF₆(THF)の伝導度スペクトル (//b)の温度依存性

dipole モーメントが生じる。分子が等間隔で重なっている場合、2つの anti-phase な dipole モーメントは互いに打ち消し合って vibronic モードは光学禁制となる。すなわちこのバンドは格子ひずみに対する情報を与えるので、相転移に伴う構造変化のあることを示している。この化合物の場合、偏光方向が b 軸方向であることから、らせん対称が破れており空間群が $P2_1/a$ から Pa に変化しているものと思われる。それにより vibronic モードが測定可能になる。vibronic モードの強度は対称操作で与えられる分子の位置と実際とのずれに依存する。つまり vibronic モードが大きくなるということは、対称性の破れが大きいということを示している。vibronic モードの波数がバンド内吸収の範囲内にあると vibronic モードは干渉効果で dip として現われる。この化合物は強相関な擬一次元系であるので、この格子ひずみは $4k_F$ の変化らしい。HOMO バンドが $3/4$ -filled なので、 $4k_F$ の変化の周期ユニットは b で、超格子を生じないで強相関の場合の Fermi レベルにギャップを開く。しかし今枝らの熱電能の結果は Fermi レベルの状態密度に敏感であるにもかかわらず $50K$ まで変化を示さない。多分この格子変化が $50K$ 以上でそれ程長くない range order なのであろう。これと同様の変化がすべての化合物について観測された。ただし vibronic モードが室温からすでに現われている化合物もあり、一般的に電気抵抗や熱電能の測定から求められた金属-絶縁体転移温度より高い温度からすでに見られる。しかし相転移温度の低いものほど vibronic モードの現われる温度が低いことから、これは相転移の前駆的挙動であると考えられる。

4.3.5 Raman スペクトル

図 9 に中性 BEDT-ATD とそれぞれの化合物の Raman スペクトルを示す。1450 ~ 1500 cm^{-1} の領域においてのみ中性分子との違いが見られ、この 1464 と 1484 cm^{-1} の 2 つのピークが電荷の違いに敏感であると推測される。BEDT-ATD の塩は 2 : 1 塩しか得られておらず、1+や 2+の塩と比較したピークのシフトから電荷を見積ることはできない。PF₆(DHF)のスペクトルだけその他のものに比べ形が崩れているのは溶媒の影響によるものと考えられる。温度を変化させながら Raman スペクトルを測定したところ結果は 2 種類に分類された。1つは図 10 に示すように低温までほとんど変化を見せないもの。もう 1 つは図 11 に示すように別のピークが現れてくるものである。ただしこの変化の違いと M-I 転移の有無および転移温度との関連は見出せなかった。すなわち、低温で相転移を起こす BF₄(THF)および PF₆(DO)は前者の変化を示さないパターンであった。ピークは温度が下がってもブロードなままで、室温のときと分子上の環境がほとんど変わっていないことを示している。一方相転移を起こす化合物の PF₆(DHF)と、相転移を起こさない PF₆(THF)

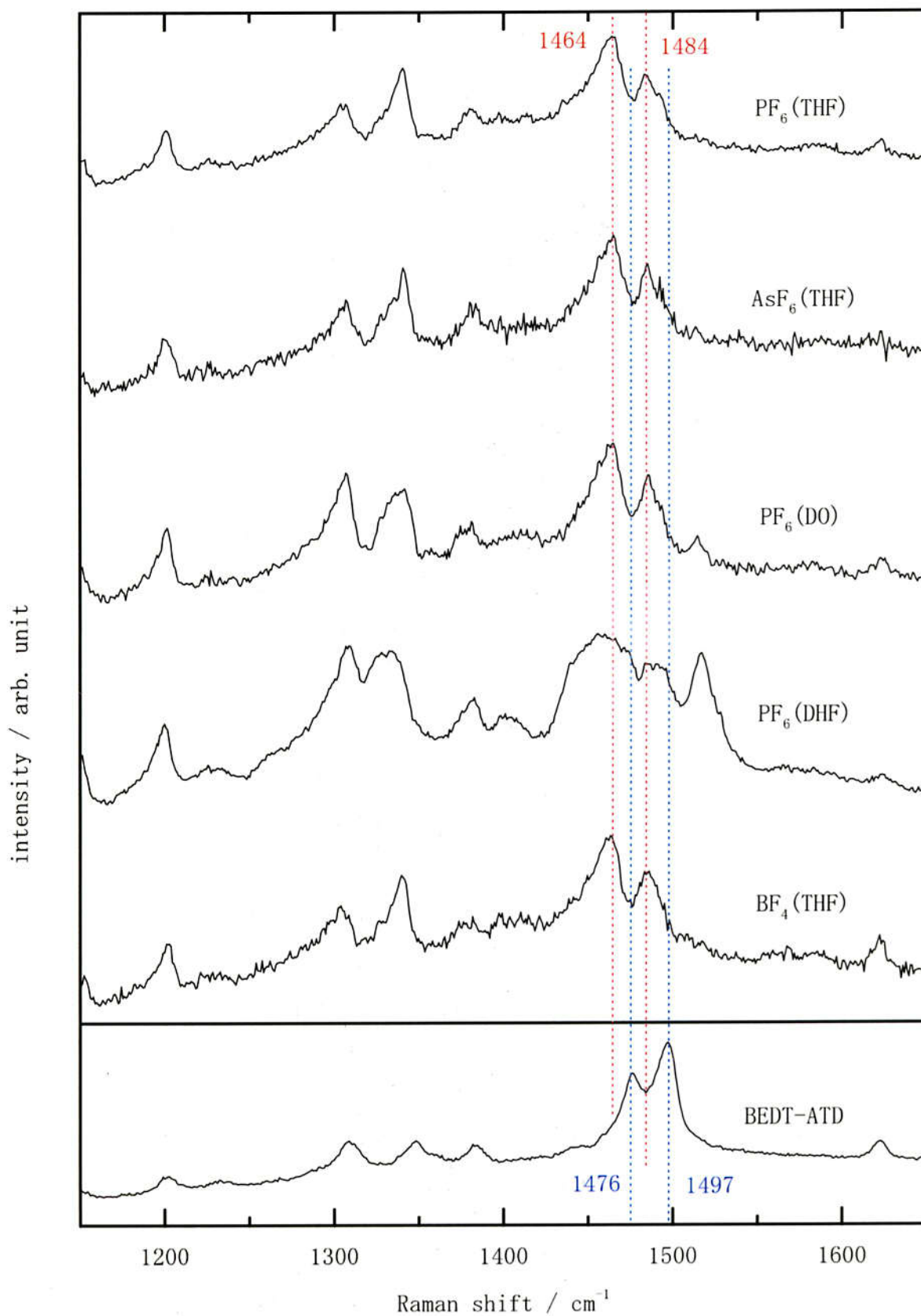


図9. 生成物のRamanスペクトル

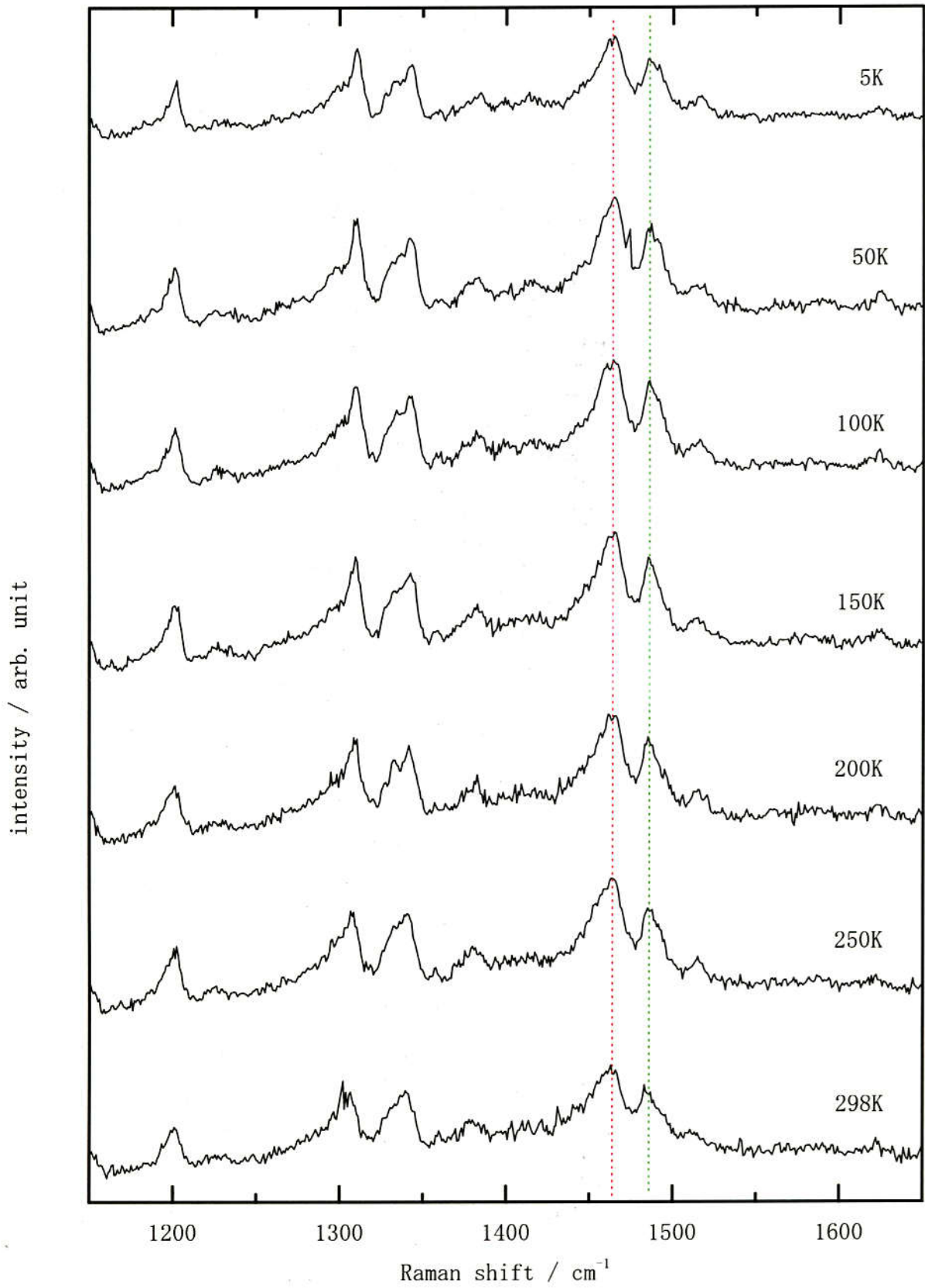


図10. (BEDT-ATD)₂PF₆ (DO)のRamanスペクトルの温度依存性
(BF₄(THF)も同様の結果を示す)

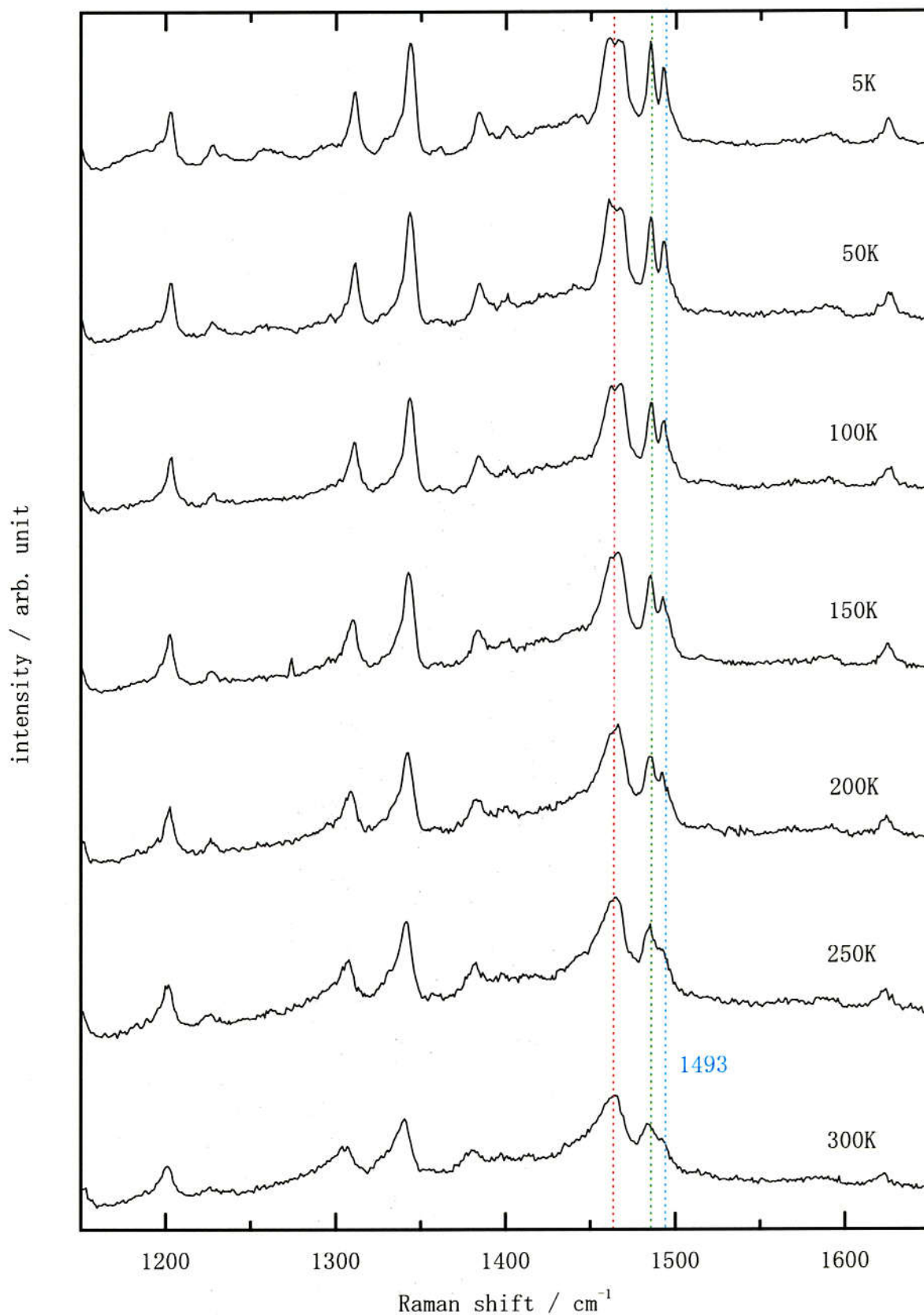


図11. (BEDT-ATD)₂PF₆(THF)のRamanスペクトルの温度依存性
(AsF₆(THF)およびPF₆(DHF)も同様の変化を示す)

と $\text{AsF}_6(\text{THF})$ は図 11 に示すように明らかな変化が見られた。 1464 cm^{-1} のピークは 2 つに分かれていき、 1484 cm^{-1} のピークはより高波数の 1493 cm^{-1} に新しいピークが現れた。ただし室温のピークの形を見ると左右の対称性が崩れており、複数のピークが重なっていたことが分かる。すなわち低温で見られる 4 本のピークは室温からすでに存在していたもののブロードだったために重なって主な 2 本に見えていただけで、温度の減少につれてシャープになっていったものと説明される。これらのシフトは相転移とは別の機構により生じていると考えられるが、帰属についてはまだ検討中である。

4.3.6 低温での結晶構造変化

上で述べたような対称性の変化や超格子が生じているかを確かめるために低温での X 線回折測定を行った。まずイメージングプレートで $b^*/2$ の超格子の反射を探したが、どの化合物も約 90K まででその徴候は見られなかった。a 軸および c 軸方向に関しても同様に変化は見られなかった。超格子が生じていそうにないという結果は、静磁化率の測定結果と一致している。室温から約 90K までの温度を変えて測定した格子定数のそれぞれの変化を図 12 に示す。また室温と約 90K で解析したそれぞれの化合物の格子定数を表 3-2 に示す。いずれの化合物も変化は一様で相転移との相関は見られない。これは相転移が大きな構造変化を伴わないことを意味している。次に徐冷 ($0.5\text{K}/\text{min}$) と急冷 ($6\text{--}8\text{K}/\text{min}$) の 2 種類の速度で冷却し、約 90K で反射強度を測定した。指数 ($h0l$) の $h=2n+1$ の消滅則を調べたところいずれの冷却速度でも a 軸方向の映進対称は変わっていなかった。一方、指数 ($0k0$) の室温と約 90K での強度の変化からは b 軸方向のらせん対称の破れが観測された。この結果を図 13 に示す。 $\text{BF}_4(\text{THF})$ 塩と $\text{PF}_6(\text{DHF})$ 塩での結果は、奇数の ($0k0$) の反射強度は弱いものの明らかに $3\sigma(\text{F}_0)$ 以上に増加している。この奇数の指数の反射強度が小さいということは MI 転移以下での構造変化もとても小さいことを示している。以上のことからこれらの化合物はこの温度で ($0k0$) の消滅則のみが破れて、空間群が $P2_1/a$ から $P2/a$ または Pa となっていると結論づけられる。ここで空間群が $P2/a$ であるとする BEDT-ATD の配向の disorder を考えなければいけなくなるので、空間群は Pa であるとして構造を解いた。 $\text{BF}_4(\text{THF})$ 塩と $\text{PF}_6(\text{DHF})$ 塩では明らかに ($0k0$) の消滅則は破れているのに対し、 $\text{PF}_6(\text{DO})$ 塩、 $\text{PF}_6(\text{THF})$ 塩および $\text{AsF}_6(\text{THF})$ 塩では ($0k0$) の消滅則の破れは見られない。この違いは電気抵抗等の測定結果が示すこの温度での MI 転移の状態と良く一致している。それぞれの化合物のさらに詳しい実験データおよび座標データは付記に示す。ゆっくり 87K まで冷やした $\text{PF}_6(\text{DHF})$ 塩の結晶構造を図 14 に示す。空間群は Pa で R 値は 0.056 である。 BEDT-ATD 分子の配置は室温のときとほとんど変化がない。大きな違いは、この空

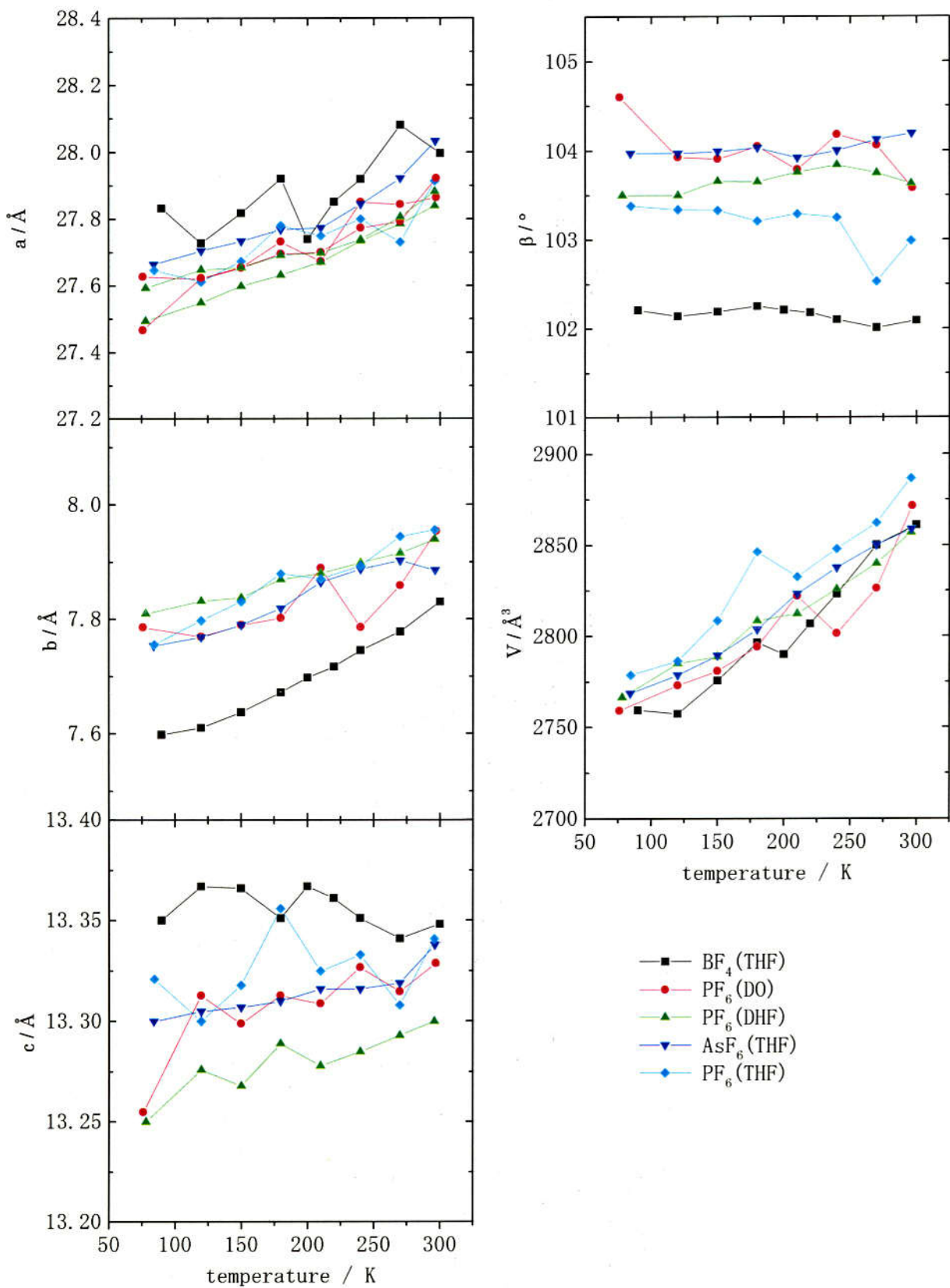


図12. 格子定数の温度依存性

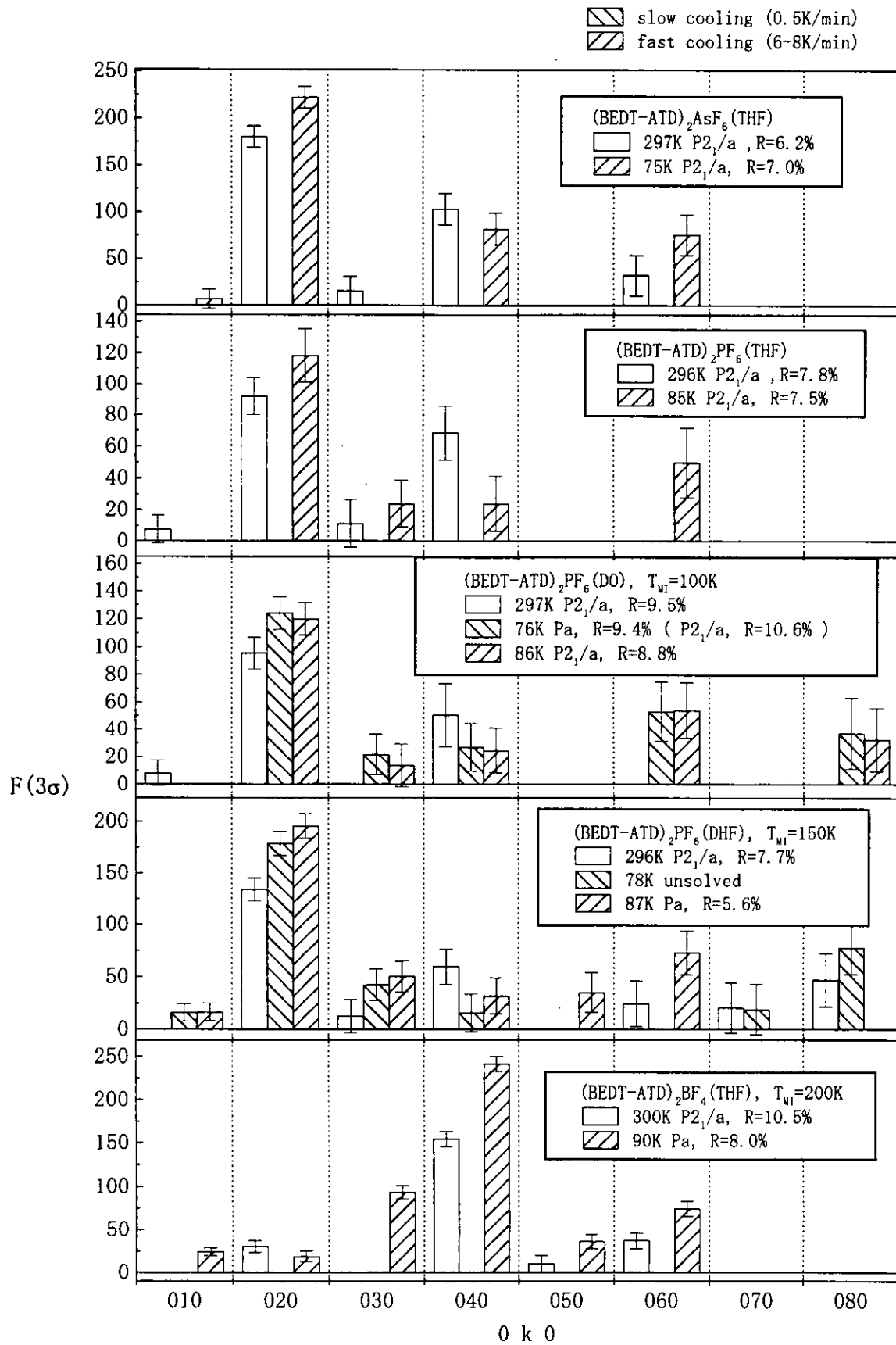


図13. 指数0k0の反射強度の温度変化

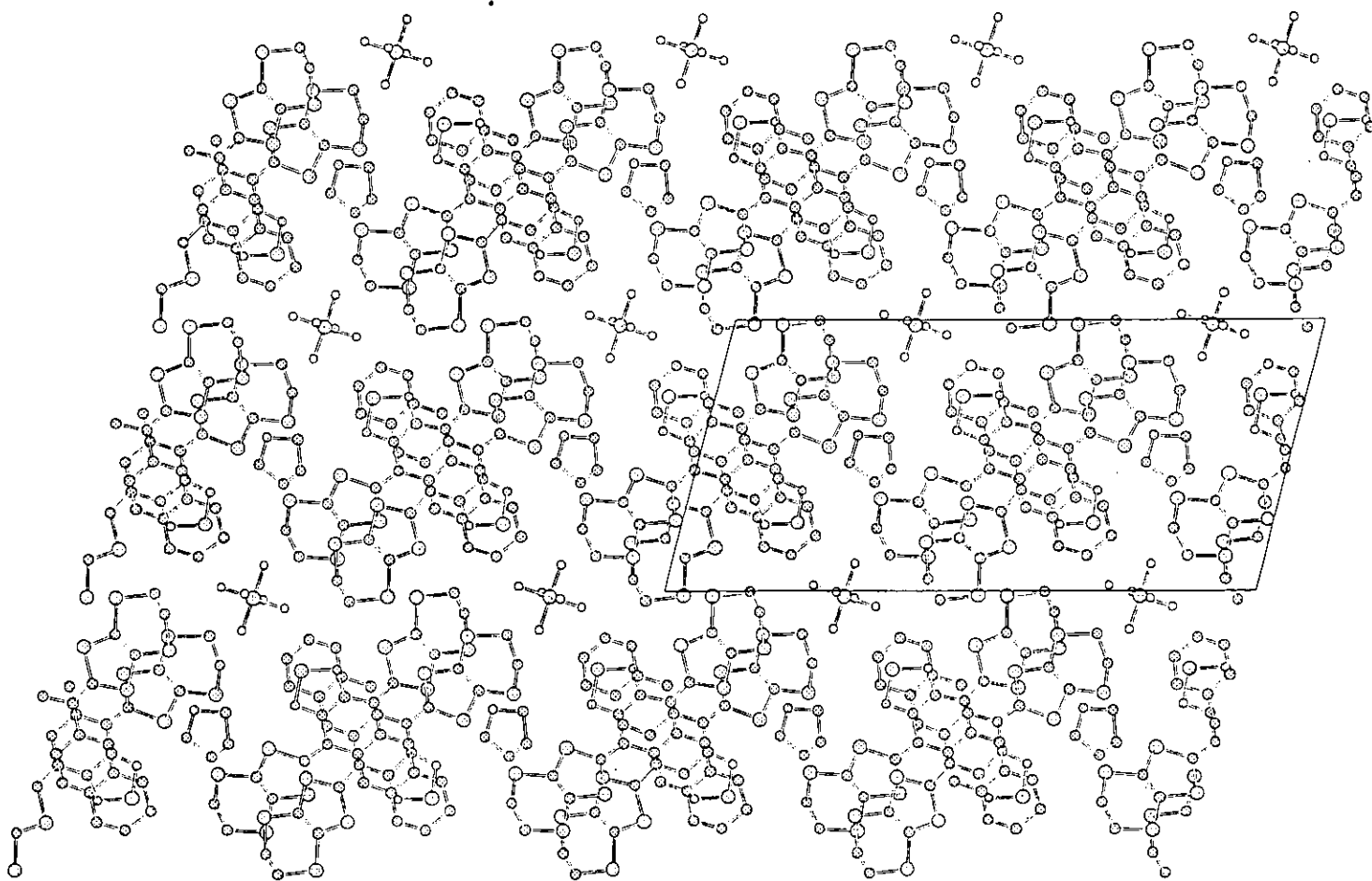


図14. $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{DHF})$ の結晶構造
(slow cooling, 87K)

間群では対称中心がなくなることである。そのため対称中心にいて disorder していた DHF が強誘電的に order することになる。さらにこの ordering により、溶媒分子をはさんで向かい合っていた BEDT-ATD 分子も非等価となる。DHF の配向をより直接的に確かめることができる自発分極やピロ電気の測定を検討している。

200K に MI 転移を持つ $(\text{BEDT-ATD})_2\text{BF}_4(\text{THF})$ の結晶中で、室温では BF_4 と THF はともに disorder している。そして 90K では上と同様に order することになる。つまりこの場合の MI 転移は溶媒分子と対アニオンの ordering をともなっている。

以上の結果は、反射スペクトルの測定で赤外領域に vibronic モードが現われたことと一致する。この系の室温の Phase は $3/4$ -filled の金属バンドである。従ってこの構造変化は $4k_F (= \pi/2b)$ の格子歪みにあたる。このような格子歪みは強相関の擬一次元性金属の挙動と一致している。例えば Hubbard モデルの場合、伝導バンドは upper Hubbard および lower Hubbard バンドに分裂する。我々の系の場合、 $3/4$ -filled 伝導バンドが $2k_F = \pi/2b$ の $1/2$ -filled な upper Hubbard バンドへと変わる。この構造変化のため $k_F = \pi/b$ にバンドギャップが開く。したがってこの相転移は Peierls-Hubbard タイプであると考えられる。vibronic モードは対称性の破れによる局所的な格子歪みにもとても敏感であるために室温からすでに現われたと考えることができる。

4.3.7 低温での構造変化の比較

低温の構造変化はアニオンが違う場合と溶媒分子の違う場合で変化が異なる。まず、 BF_4 塩とそれ以外の PF_6 塩および AsF_6 塩の構造変化を比較して見た場合、大きな違いは図 2 の分子間相互作用の方向でいうところの t_c と t_p 方向の $\text{S}\cdots\text{S}$ 原子間距離に現われる。 t_c 方向の原子間距離について先に述べると、他の化合物では室温で $4.05\sim 4.12\text{\AA}$ なのが低温では約 4.0\AA に短くなる。それに対し、 BF_4 塩では室温で 4.24\AA 、低温でも 4.23\AA とほとんど変化していない。さらに t_p 方向の原子間距離の変化はさらに顕著で、他の化合物では図 2 で t_{p1} と t_{p2} と示される距離が相転移の有無や空間群に関係なく低温でほぼ同じ ($t_{p1} = t_{p2} \sim 3.6\text{\AA}$) なのに対し、 BF_4 塩では 3.48\AA と 3.80\AA に分かれてしまう。これは明らかな二量化であり、このほかの物性測定から導かれる結果と一致している。

次に溶媒分子の違いの影響について述べる。溶媒の違いによる影響は確かに溶媒分子の周りの原子間距離に現われている。これに関して $\text{BF}_4(\text{THF})$ 塩は $\text{PF}_6(\text{THF})$ 塩および $\text{AsF}_6(\text{THF})$ 塩と同じ挙動を示す。まず溶媒の酸素原子と最も近い BEDT-ATD の硫黄原子の原子間距離で比較すると、THF 塩では $3.16\sim 3.19\text{\AA}$ (室温) から $3.08\sim 3.15\text{\AA}$ (低温) と短くなる。この距離は室温ですでに van der Waals 半径の和 (3.3\AA) より短い。これに

対し DHF 塩では、室温で 3.33Å だった S...O 原子間距離が 3.19Å へと短くなっている。さらに DO 塩では徐冷した場合、室温で 3.47Å だった S...O 原子間距離が 3.10Å まで短くなっている。この原子間距離の違いには下で述べるオーダー-ジスオーダーによる溶媒分子のずれが関係していると思われる。

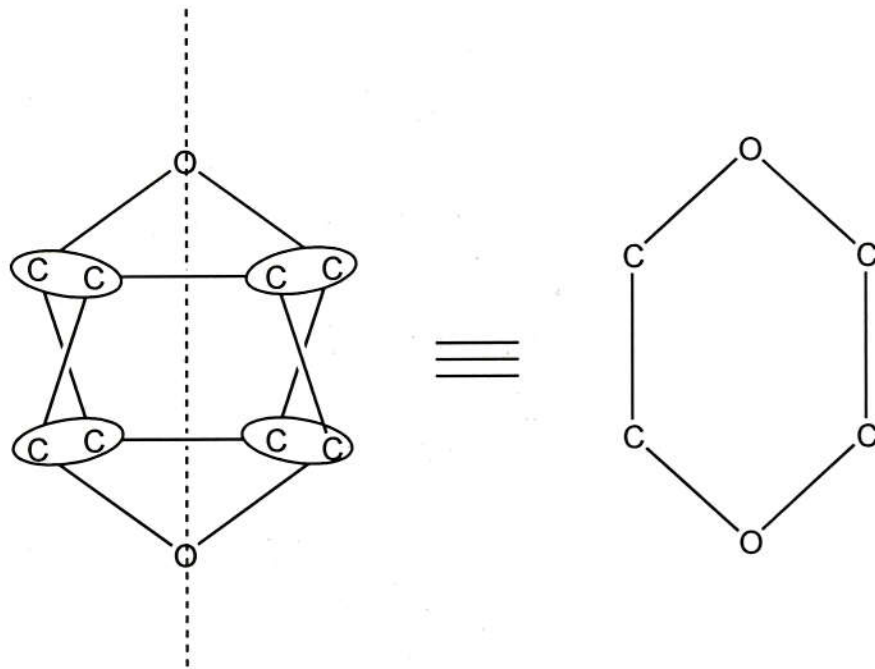
さらに溶媒分子の周りの空間について詳しく考察するために、溶媒分子平面の上と下で向かい合っている BEDT-ATD 間の S...S 原子間距離で比較する。

| PF ₆ (THF) | PF ₆ (DO) | PF ₆ (DHF) |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 3.90Å (室温) | >3.80Å (室温) | >3.74Å (室温) |
| 3.83Å (低温) | >3.73Å (低温) | >3.66Å (低温) |

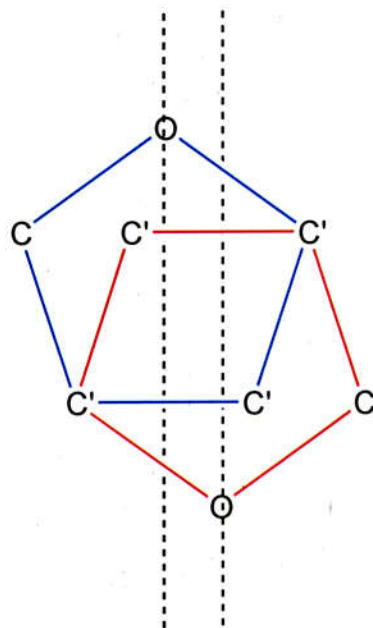
と金属絶縁体転移の温度の順と良く一致している。もちろんこの原子間距離はまだ van der Waals 半径の和 (3.6Å) より長く、伝導性の変化に直接関係しているとは考えていない。しかし表 3-1 に示した室温でのそれぞれのユニットセルの体積に注目して改めて見ていくと相転移温度の順番と見事に一致していることが分かる。このユニットセルの体積や結晶溶媒の体積の違いという化学的圧力の効果により、低温で結晶が縮んだ時にスタックしている BEDT-ATD 分子の軌道の重なり大きさに影響を与えて絶縁化するという可能性がある。

4.3.8 溶媒分子のジスオーダー

室温ではいずれの溶媒分子もジスオーダーが見られる。すなわち、図 15 の上の図に示すように、反対向きの溶媒分子がちょうど炭素原子の近くで重なったと考えられる六員環の構造しか得られない。D 合成によってもジスオーダーした酸素の存在は示されるものの独立した五員環は現われない。空間群 Pa の BF₄(THF)塩の低温での結晶構造の場合、D 合成によって 2 つ目の酸素の位置にピークは見られるもののそれ以外の炭素原子は見つけることができず、この酸素原子に占有率を振っても R 値は減少しない。よって大半の溶媒分子は空間群に従って、ある方向に order しているものと考えられる。一方 DHF 塩および DO 塩の場合はこれと様子が異なり、低温で独立した 2 つの溶媒分子の存在が確認できる。図 15 の下の図に示すように 2-および 4 位の炭素または酸素原子を共有した反対向きの分子が D 合成によって示される。ただしこれらの座標に等しく占有率を振ると R 値が発散してしまう。これはひとつには、共有されていない炭素原子が非常に近い位置にあるため、精密化の過程でお互いにその中間の位置に寄ろうとすること。そしてもうひとつは、溶媒分子の ordering がすでに始まっていて溶媒の向きがどちらか一方に偏り始めているということの 2 つの理由が考えられる。そのため構造解析は一方の五員環のみを用い、座標



室温の溶媒分子および低温のTHF分子のジスオーダー



DOの場合さらに
C'がCとOのジス
オーダーとなっ
ている

低温のDHFおよびDO分子のジスオーダー

図15. 溶媒分子のジスオーダー

も最初に与えたところに固定しておいて最小自乗を行った。

4.3.9 M - I 転移の driving force について

これらの化合物の M - I 転移は b 軸のらせん対称の破れによる $4k_F$ の格子ひずみによるものである。この対称性の破れは転移温度よりも高い温度からすでに始まっている。そして転移温度以下で空間群は $P2_1/a$ から Pa となることが確かめられた。そしてこの系の転移温度の違いは結晶中のアニオン分子や溶媒分子の order-disorder 転移に依存していると考えられる。

先ず Peierls-Hubbard タイプの MI 転移においてこの order した状態が競争的なのか協力的なのかを調べるために、図 16 に示す A および B の 2 つの仮想的配置を考えその間の静電エネルギーの差を計算した。A は実際の低温での結晶構造解析で得られる強誘電的配置であり、一方 B は b 軸方向に反強誘電的な配置を仮定したものに当たる。このモデルでは反強誘電的配置の周期性を考慮してユニットセルの b 軸を倍にしてある。溶媒分子はちょうど対称中心に位置しているため、溶媒分子が反転すると BEDT-ATD^{+0.5} や PF_6^- の静電エネルギーは変わらなくなる。したがって、A と B のエネルギー差は溶媒分子間の dipole-dipole 相互作用のみで決まる。もし b 軸方向の最近接 dipole のみを考えるのであれば A より B の方が安定である。DHF の電荷分布は PM3 半経験法を用いて HyperChem-R5.1 プログラムシステムで計算した。酸素原子、2,5 位の炭素原子そして 3,4 位の炭素原子の点電荷はそれぞれ -0.278、0.191、-0.052 である。ただし水素原子の電荷は結合している炭素原子に足し合わせてある。¹⁵ これら点電荷間の静電エネルギーの無限和を Ewald 法で計算した。¹⁶ DHF 分子 1 つ当たりの格子エネルギーの和は A の場合 -0.136 meV (-1.6K) で、B の場合は -0.153 meV (-1.8K) であった。この計算結果は Peierls-Hubbard タイプの MI 転移において order-disorder 転移は競争的であることを示している。しかしどちらの値も Madelung エネルギーに比べて非常に小さく、この相転移において DHF 分子の dipole-dipole 相互作用の寄与は無視できる程度と思われる。

$PF_6(THF)$ 塩 (転移温度は 100K 以下)、 $PF_6(DO)$ 塩 ($T_{MI} \sim 100K$) そして $PF_6(DHF)$ 塩 ($T_{MI} = 150K$) で比較すると違いは結晶中の溶媒分子だけである。ここで溶媒分子の disorder が、自由回転によるものではなく、逆の向きに 1:1 の比でほぼ配向している結果によるものである場合を仮定する。溶媒分子が低温で強誘電的に order するためには室温で disorder していた溶媒分子の半分は反転しなければならない。この回転の際平面性の悪さや平面から突出したメチレンの水素の存在は立体障害として不利に働く。分子のメチレンの数で比較すると、THF (4 個) > DO (3 個) > DHF (2 個) と転移温度の傾向と良く

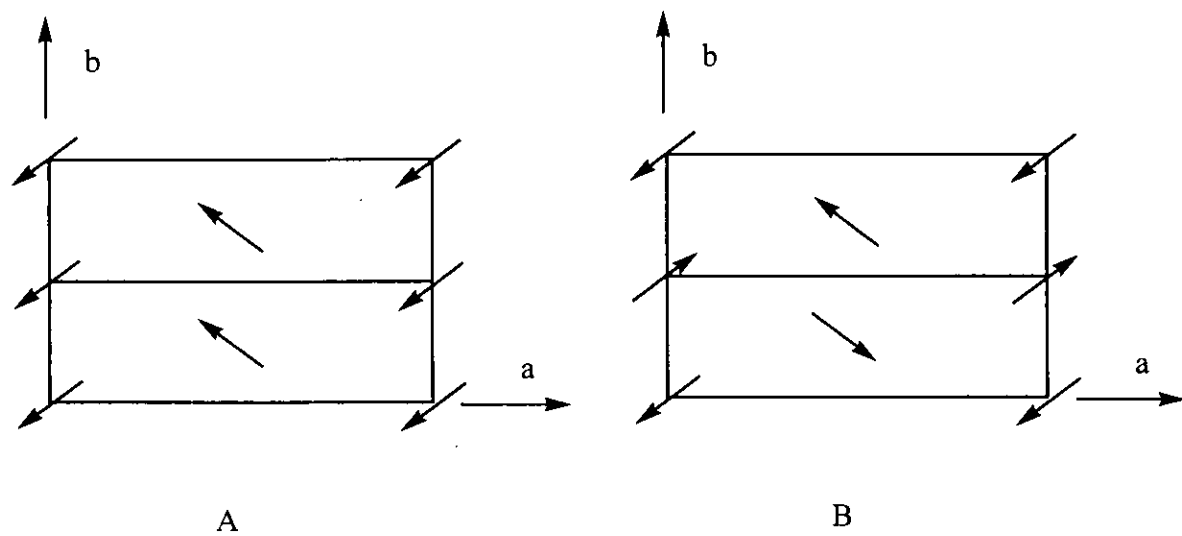


図16. 結晶中のdipoleの仮想的配置

一致する。すなわち order することで得られる安定化のエネルギーは立体障害を超えて回転するエネルギーに比べ小さいため、立体障害が小さくないと order できないためと説明できる。THF 塩の場合、THF 分子は立体障害のために反転が妨げられ低温でも逆向きの THF が 1 : 1 の比で disorder している配置となり、このことが室温同様の金属状態を安定化する。対照的に DHF 分子は 2 重結合を持ち平面的で回転もしやすい。そのため低温で order-disorder 転移もしやすくなると考えられる。

次に、PF₆(THF)塩、AsF₆(THF)塩（ともに転移温度は 100K 以下）と BF₄(THF)塩 (T_{MI}=200K) を比較すると、違いは結晶中の対アニオンだけである。TMTSF のラジカルカチオン塩が低温でアニオンの ordering を伴い MI 転移をすることは良く知られている。^{17, 18, 19} BF₄ は対称中心がないため P2₁/a の空間群では前述のとおり disorder した配置となる。しかし order した方がエネルギー的に有利であるために温度を下げると徐々に ordering して Pa となる。一方 PF₆ や AsF₆ は order しにくい分子であるために 100K 以下まで転移が現われないと考えられる。PF₆(THF)塩に圧力を加えると 2.5kbar 以上で絶縁化することが調べられている。² また上述の溶媒の違いによる比較で、THF は order しにくいと結論しながら BF₄(THF)塩で order した配置をとるのは、電荷を持つアニオン分子の order-disorder の方が中性の溶媒分子の order-disorder より強く周りの電子状態に影響を与え order の配置をより安定化するため、立体障害による不利を上回るのだと考えられる。

4.4 考察

本来 BEDT-ATD 分子は図 17 に示すように鏡映面を持ち左右対称な分子である。しかし、(BEDT-ATD)₂X(solvent)結晶中では隣接する分子が異なるため非対称な環境に置かれる。S⋯S の原子間距離を手がかりにその違いをまとめると、まず図の右上と左下の c 軸方向に移動積分で t_c と表わされた S⋯S 接触がある。ただしこの原子間距離はいずれの塩でも 4Å 以上であり、実際の相互作用はないものと思われる。さらに右上の硫黄には t_p として表わされた S⋯S 接触がある。これは 2 回らせんで関係づけられている分子間の相互作用であり、b 軸方向の成分と c 軸方向の成分がある。この原子間距離は 3.62~3.69Å と硫黄の van der Waals 半径の和 (3.6Å) よりわずかに長いだけである。今枝らの計算による二次元的な結果はこの相互作用を強く見積ったためである。次に a 軸方向に当たる右下方向にはジスオーダーした溶媒分子が存在している。(BEDT-ATD)₂X(THF) (X = PF₆, AsF₆, BF₄) 塩において最も短い S⋯O の原子間距離は、それぞれ 3.16、3.19 および 3.17Å で硫黄と酸素の van der Waals 半径の和 (3.3Å) より短い。一方、PF₆(DO)および PF₆(DHF)

塩中の S...O の原子間距離はそれぞれ 3.47 および 3.33Å でやや離れている。最後に、左上方向には溶媒分子をまたぐように隣のカラムの BEDT-ATD 分子が位置し、その距離は THF 塩ではいずれも約 3.9Å、DO 塩では 3.80Å そして DHF 塩では 3.74Å と溶媒による違いが見られる。この距離は低温の構造変化においても重要な変化を示す。

(BEDT-ATD)₂X(solvent) (X=PF₆, AsF₆, BF₄; solvent=THF, DHF, DO) は全て等構造の化合物で二次元シートを作ることが可能な結晶構造を持っていた。しかし伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ は一次元的伝導性を示し、常磁性磁化率よりバンド幅の狭い強相関の擬一次元性金属であることが示された。この系の M - I 転移は Peierls-Hubbard タイプの 4kF 歪みを伴う相転移である。この構造変化は強相関であることと矛盾しない。この M - I 転移はらせん対称を崩し、溶媒分子や対アニオンの ordering を伴う。らせん対称の破れは低温での反射スペクトルにおける vibronic モードや消滅則の破れとなって現れた。この化合物はアニオンや溶媒の違いによる小さな変化で容易に絶縁体へと転移する金属と絶縁体の境界上の系である。しかしそのために相転移の前後での変化の違いが小さく、絶縁化を引き起こす原因を突き止めるには至らなかった。

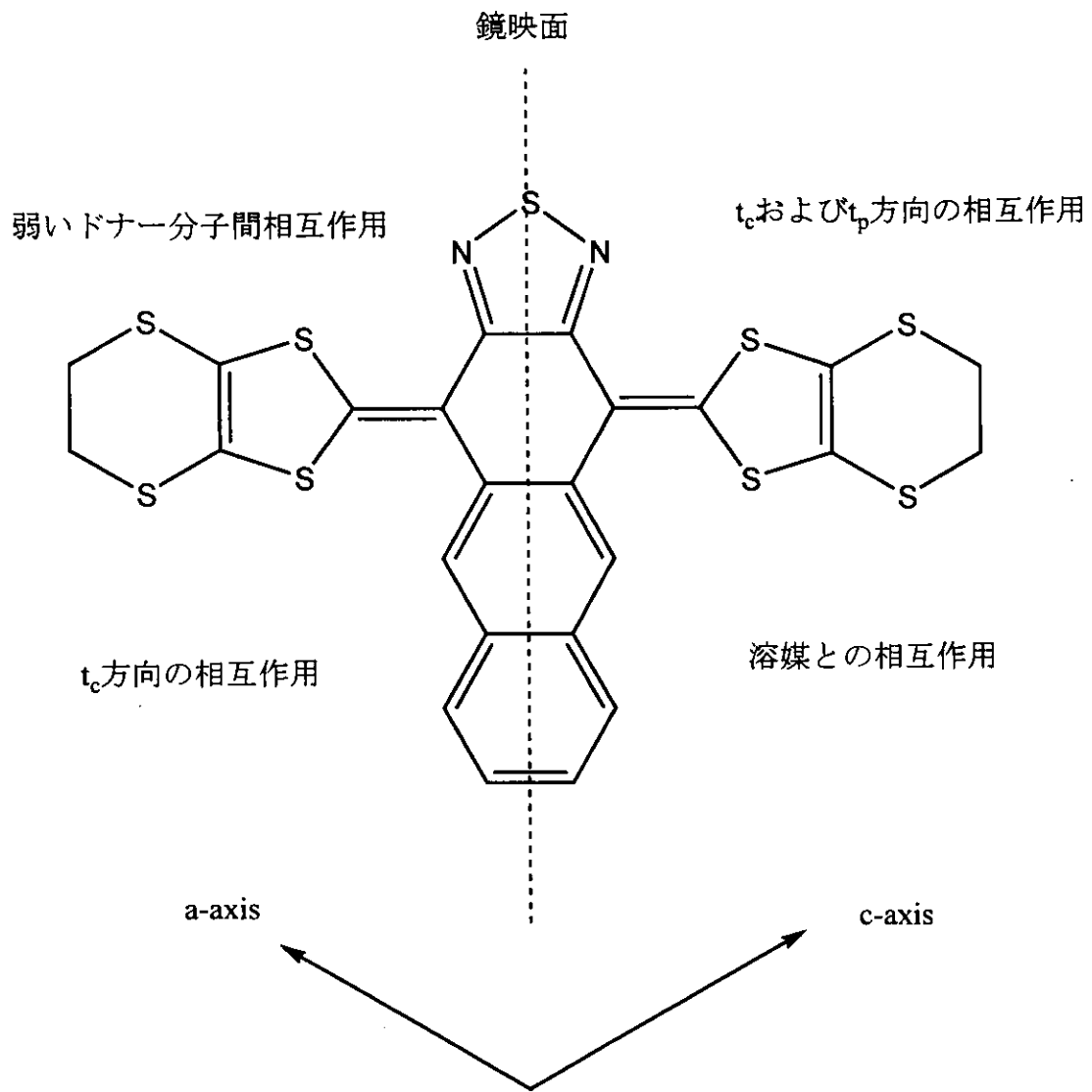


図17. 考えられる分子間相互作用

参考文献

- ¹ Y. Yamashita, M. Tomura and K. Imaeda, *Synthetic Metals*, **71**, 1965(1995).
- ² K. Imaeda, Y. Yamashita, S. Tanaka and H. Inokuchi, *Synthetic Metals*, **73**, 107(1995).
- ³ Y. Yamashita, M. Tomura, S. Tanaka and K. Imaeda, *Synthetic Metals*, **86**, 1795(1997).
- ⁴ K. Imaeda, J. Kröber, C. Nakano, M. Tomura, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Kobayashi, H. Inokuchi and A. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 205(1997).
- ⁵ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A*, **46**, 467(1990).
- ⁶ teXan Single Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985; 1992.
- ⁷ e.g., H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki and H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 297(1983):
H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 581(1983).
- ⁸ C. S. Jacobsen, *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, ed. D. Jérôme and L. G. Carson (Plenum, New York, 1986) p. 284.
- ⁹ When the plasmon is overdamped, that is, plasma frequency ω_p is smaller than relaxation rate γ , the reflectivity minimum in the reflection spectrum is not clear.
- ¹⁰ C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour and J. M. Fabre, *J. Phys.*, **43**, 1059(1982).
- ¹¹ N. Yoneyama, A. Miyazaki, T. Enoki and G. Saito, *Synthetic Metals*, **86**, 2029(1997)..
- ¹² M. J. Rice, *Solid State Commun.*, **31**, 93(1979).
- ¹³ A. Painelli and A. Girlando, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5655(1986).
- ¹⁴ Y. Tokura, Y. Kaneko, H. Okamoto, S. Tanuma, T. Koda, T. Mitani and G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **125**, 71(1985).
- ¹⁵ The dipole moment (1.67D) of THF calculated based on the charge distribution by PM3 method agrees well the experimental value (1.71D).
- ¹⁶ R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1870(1972).
- ¹⁷ R. Moret, J. P. Pouget, R. Comès and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1008(1982).
- ¹⁸ J. P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard and J. M. Fabre, *Phys. Rev.*, **B27**, 5203(1983).
- ¹⁹ P. C. W. Leung, A. J. Schultz, H. H. Wang, T. J. Emge, G. A. Ball, D. D. Cox and J. M. Williams, *Phys. Rev.*, **B30**, 1615(1984).

表 3 結晶学的データ

3-1 室温

| | PF ₆ (THF) | AsF ₆ (THF) | PF ₆ (DO) | PF ₆ (DHF) | BF ₄ (THF) |
|--------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 |
| 空間群 | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a |
| a / Å | 27.972(3) | 27.990(3) | 27.879(5) | 27.866(1) | 27.78(1) |
| b / Å | 7.934(2) | 7.946(2) | 7.954(6) | 7.926(1) | 7.826(1) |
| c / Å | 13.366(1) | 13.357(1) | 13.337(2) | 13.3035(6) | 13.346(3) |
| β / ° | 102.931(8) | 103.415(9) | 103.61(1) | 103.590(4) | 101.99(2) |
| V / Å ³ | 2891 | 2890 | 2874 | 2856 | 2838 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| R | 0.078 | 0.062 | 0.095 | 0.077 | 0.105 |

3-2 低温

| | PF ₆ (THF) 100K | AsF ₆ (THF) 75K | PF ₆ (DO) 86K | PF ₆ (DHF) 87K | BF ₄ (THF) 90K |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 |
| 空間群 | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a | P2 ₁ /a | Pa | Pa |
| a / Å | 27.665(2) | 27.712(2) | 27.627(4) | 27.640(2) | 27.67(1) |
| b / Å | 7.781(2) | 7.787(2) | 7.686(2) | 7.834(2) | 7.601(1) |
| c / Å | 13.3065(7) | 13.3297(9) | 13.304(2) | 13.265(1) | 13.342(3) |
| β / ° | 103.709(5) | 103.888(6) | 103.89(1) | 104.225(7) | 102.05(3) |
| V / Å ³ | 2783 | 2793 | 2742 | 2784 | 2744 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| R | 0.075 | 0.070 | 0.088 | 0.056 | 0.080 |

第 5 章

結 論

この論文では、非平面有機分子をドナーとして用いてさまざまな塩を合成し、それらの伝導性や磁性に対する測定を行った。これら非平面分子はこれまでの平面分子と同等の伝導性を示し、これからの可能性が示された。

第2章において、ドナー分子BDNTとさまざまな無機アニオンとの組み合わせを試みた。単結晶として単離するには至らなかったものの、ほとんどのアニオンと1:1または1:2の塩を作ることが確かめられた。それぞれのアニオンに対する結晶性の違いにより組成比の異なる塩を生じることが可能である。結晶構造解析により非常に興味深い結果が得られた。SbF₆塩でBDNT²⁺はジチオール環とナフトチアジアゾール環の間のπ共役が切れてねじれた構造になることが確かめられた。この分子構造の変化はジカチオン状態の安定化に寄与し、一段階二電子酸化の要因となっていると解釈できる。また同じジカチオンでもBDNT-(ClO₄)₂-CH₂Cl₂では半分だけに変形していることから、共役の切れた構造がバタフライ型構造に比べ圧倒的に安定であるとは言えない。むしろモノカチオン塩とジカチオン塩がともに安定に単離されることから、二つの構造の安定性がさほど違わないと推測される。これまで単離されていない対アニオンや溶媒の組み合わせの中には、もしかするとバタフライ型の構造のままジカチオンの塩である可能性が残っている。

第3章では非平面分子と平面分子の電荷移動塩の合成を試みた。合成された塩(BDNT)[M(mnt)₂] (M=Ni, Pd, Pt, Au) はいずれも非常によい伝導性を示した。唯一単離された(BDNT)[Au(mnt)₂]₂の単結晶において伝導カラムを形成しているのは[Au(mnt)₂]₂の方であり、BDNTはジカチオンに特徴的な構造を取っている。その他の塩では赤外スペクトルよりBDNTはモノカチオンであることが示され、このことが伝導性の向上に寄与していることが考えられる。しかし結晶構造を明らかにすることができなかつたため、その伝導性がドナー分子とアニオン分子のいずれに由来するものかを知ることができなかつた。また磁性の測定より、(BDNT)₂[Ni(mnt)₂]₂においてはBDNTと[Ni(mnt)₂]₂にそれぞれ独立したスピンの存在し、[Ni(mnt)₂]₂のスピンの低温で強磁性相互作用をすることが確かめられた。

また、BDNTと[Ni(dmit)₂]₂の間にも電荷移動塩のできることを確かめられた。このことは他の非平面ドナーやアクセプターを組み合わせることさらに新たな電荷移動塩が合成される可能性を示している。今後、非平面分子と平面分子の間の伝導性有機電荷移動錯体という新たな領域の広がることが期待される。

第4章ではBEDT-ATD塩を用いて低温での金属-絶縁体相転移の機構の解釈を試みた。磁化率やX線回折の測定結果より、この系のM-I転移はPeierls-Hubbardタイプの4k_Fひずみを伴う相転移であることが明らかとなった。すなわち、低温でBEDT-ATD分子はらせん対称が破れて二量化し、溶媒分子や対アニオンのorderingを起こす。らせん対

称の破れは低温での反射スペクトルにおける vibronic モードや消滅則の破れとなって現れた。これらの化合物はアニオンや溶媒の違いによる小さな変化で容易に絶縁体へと転移する金属と絶縁体の境界上の系である。しかし絶縁化を引き起こす直接の原因を突き止めるには至らなかった。

また、この系は二次元シートを作ることが可能な結晶構造であるが、偏光反射スペクトルより導かれる伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ より明らかな一次元性が示された。常磁性磁化率の結果からもバンド幅の狭い強相関の擬一次元性金属であることが示された。

付 記

BEDT-ATD 塩の結晶学的データ

付記 1-1 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ -(THF) at 297K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.972(3) Å |
| b | 7.934(2) Å |
| c | 13.366(1) Å |
| β | 102.931(8) ° |
| V | 2891.1 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.4 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2612 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.078, 0.103 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.13 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.54 e/Å ³ , -0.49 e/Å ³ |

付記 1-2 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(THF) at 297K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|-----------|-----------|---------|
| S(1) | 0.1145(1) | 0.1593(5) | 0.2709(2) | 4.77(9) |
| S(2) | 0.2429(1) | 0.3221(4) | 0.1801(2) | 3.70(7) |
| S(3) | 0.3316(1) | 0.4066(4) | 0.3338(2) | 3.48(7) |
| S(4) | 0.2749(1) | 0.4710(6) | 0.0051(2) | 5.5(1) |
| S(5) | 0.3839(1) | 0.5698(5) | 0.1907(2) | 4.46(9) |
| S(6) | 0.0941(1) | 0.3605(5) | 0.5553(2) | 3.66(7) |
| S(7) | 0.1791(1) | 0.4278(4) | 0.7225(2) | 3.49(7) |
| S(8) | 0.0214(1) | 0.5125(5) | 0.6557(2) | 4.74(9) |
| S(9) | 0.1240(1) | 0.5890(5) | 0.8607(2) | 4.34(8) |
| P(1) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 5.5(2) |
| F(1) | 0.0171(5) | 0.190(2) | 0.015(1) | 13.8(5) |
| F(2) | 0.0559(3) | -0.055(2) | 0.0331(8) | 10.1(4) |
| F(3) | -0.0046(4) | -0.006(2) | 0.1141(7) | 11.7(4) |
| O(1) | 0.0473(8) | -0.035(3) | 0.597(2) | 7.9(7) |
| N(1) | 0.1711(3) | 0.183(1) | 0.2650(6) | 4.3(3) |
| N(2) | 0.1196(3) | 0.200(1) | 0.3928(6) | 3.6(2) |
| C(1) | 0.1973(4) | 0.226(1) | 0.3593(7) | 2.9(3) |
| C(2) | 0.2485(4) | 0.265(1) | 0.3861(8) | 2.9(3) |
| C(3) | 0.2723(3) | 0.324(2) | 0.3106(7) | 2.9(3) |
| C(4) | 0.2709(3) | 0.253(1) | 0.4956(7) | 2.7(3) |
| C(5) | 0.3226(4) | 0.224(1) | 0.5302(8) | 3.4(3) |
| C(6) | 0.3442(4) | 0.199(2) | 0.6363(8) | 3.5(3) |
| C(7) | 0.3970(4) | 0.174(2) | 0.6670(8) | 4.0(3) |
| C(8) | 0.4169(5) | 0.144(2) | 0.771(1) | 6.4(4) |
| C(9) | 0.3863(4) | 0.139(2) | 0.8448(9) | 5.7(4) |
| C(10) | 0.3381(5) | 0.168(2) | 0.8148(9) | 4.8(3) |
| C(11) | 0.3157(4) | 0.202(2) | 0.7086(8) | 3.3(3) |
| C(12) | 0.2638(4) | 0.231(2) | 0.6744(8) | 3.2(3) |
| C(13) | 0.2415(4) | 0.258(1) | 0.5713(8) | 3.1(3) |
| C(14) | 0.1876(4) | 0.282(1) | 0.5393(7) | 3.0(3) |
| C(15) | 0.1585(4) | 0.342(1) | 0.5977(7) | 2.7(2) |
| C(16) | 0.1667(4) | 0.234(1) | 0.4330(8) | 3.2(3) |

付記 1-2 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(THF) at 297K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|-----------|------------|--------|
| C(17) | 0.2893(4) | 0.432(2) | 0.1356(9) | 3.9(3) |
| C(18) | 0.3301(4) | 0.473(2) | 0.2083(8) | 3.8(3) |
| C(19) | 0.3361(4) | 0.515(2) | -0.0153(9) | 5.2(4) |
| C(20) | 0.3645(5) | 0.646(2) | 0.0580(9) | 5.3(4) |
| C(21) | 0.0842(4) | 0.467(2) | 0.6604(8) | 3.5(3) |
| C(22) | 0.1240(4) | 0.498(2) | 0.7390(8) | 3.2(3) |
| C(23) | 0.0288(5) | 0.655(2) | 0.761(1) | 5.8(4) |
| C(24) | 0.0617(5) | 0.589(2) | 0.857(1) | 6.3(4) |
| C(25) | -0.0046(5) | 0.010(3) | 0.590(1) | 7.6(5) |
| C(26) | 0.0380(7) | -0.082(2) | 0.499(1) | 7.7(6) |
| H(1) | 0.3427 | 0.2214 | 0.4816 | 4.0384 |
| H(2) | 0.4174 | 0.1792 | 0.6193 | 4.8562 |
| H(3) | 0.4512 | 0.1241 | 0.7939 | 7.5472 |
| H(4) | 0.4007 | 0.1188 | 0.9154 | 7.1221 |
| H(5) | 0.3182 | 0.1664 | 0.8640 | 5.7634 |
| H(6) | 0.2440 | 0.2315 | 0.7239 | 3.7781 |
| H(7) | 0.3541 | 0.4118 | -0.0078 | 6.0628 |
| H(8) | 0.3326 | 0.5544 | -0.0841 | 6.0628 |
| H(9) | 0.3444 | 0.7408 | 0.0570 | 6.2398 |
| H(10) | 0.3931 | 0.6745 | 0.0343 | 6.2398 |
| H(11) | 0.0419 | 0.7556 | 0.7418 | 7.0916 |
| H(12) | -0.0028 | 0.6743 | 0.7738 | 7.0916 |
| H(13) | 0.0520 | 0.4772 | 0.8677 | 7.3675 |
| H(14) | 0.0564 | 0.6586 | 0.9122 | 7.3675 |
| H(15) | -0.0208 | -0.0932 | 0.6037 | 8.0658 |
| H(16) | -0.0043 | 0.0834 | 0.6482 | 8.0658 |
| H(17) | 0.0705 | -0.0915 | 0.4814 | 9.2181 |
| H(18) | 0.0278 | -0.2030 | 0.4997 | 9.2181 |

付記 1-3 Crystal data and experimental details.

| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -AsF ₆ ·(THF) at 297K |
|---------------------------------------|--|
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₆ AsF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.990(3) Å |
| b | 7.946(2) Å |
| c | 13.357(1) Å |
| β | 103.415(9) ° |
| V | 2889.8 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.3 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2573 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.062, 0.073 |
| Goodness of Fit Indicator | 1.73 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.44 e ⁻ /Å ³ , -0.45 e ⁻ /Å ³ |

付記 1-4 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-AsF₆-(THF) at 297K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|-------------|-----------|-----------|---------|
| As(1) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 5.37(5) |
| S(1) | 0.11417(9) | 0.1536(4) | 0.2705(2) | 5.11(7) |
| S(2) | 0.24252(8) | 0.3176(3) | 0.1795(2) | 3.92(6) |
| S(3) | 0.33116(8) | 0.4030(3) | 0.3338(2) | 3.82(6) |
| S(4) | 0.27391(10) | 0.4650(4) | 0.0037(2) | 5.61(8) |
| S(5) | 0.38258(9) | 0.5670(4) | 0.1913(2) | 4.64(7) |
| S(6) | 0.09503(8) | 0.3559(3) | 0.5545(2) | 3.87(6) |
| S(7) | 0.18025(8) | 0.4231(3) | 0.7221(2) | 3.79(6) |
| S(8) | 0.02268(9) | 0.5104(4) | 0.6542(2) | 4.88(7) |
| S(9) | 0.12559(9) | 0.5848(4) | 0.8597(2) | 4.61(7) |
| F(1) | -0.0051(3) | -0.011(1) | 0.1220(5) | 11.0(3) |
| F(2) | 0.0596(2) | -0.059(1) | 0.0366(6) | 10.4(3) |
| F(3) | 0.0180(3) | 0.202(1) | 0.0157(9) | 14.0(4) |
| O(1) | 0.0445(6) | -0.039(2) | 0.600(2) | 7.9(6) |
| N(1) | 0.1717(3) | 0.179(1) | 0.2643(5) | 4.3(2) |
| N(2) | 0.1204(3) | 0.196(1) | 0.3927(5) | 4.4(2) |
| C(1) | 0.1972(3) | 0.222(1) | 0.3580(6) | 3.4(2) |
| C(2) | 0.2483(3) | 0.262(1) | 0.3854(6) | 2.9(2) |
| C(3) | 0.2714(3) | 0.319(1) | 0.3101(6) | 3.0(2) |
| C(4) | 0.2720(3) | 0.248(1) | 0.4969(6) | 3.1(2) |
| C(5) | 0.3214(3) | 0.220(1) | 0.5306(7) | 3.8(2) |
| C(6) | 0.3447(3) | 0.195(1) | 0.6355(7) | 3.7(2) |
| C(7) | 0.3961(3) | 0.167(1) | 0.6694(8) | 4.8(3) |
| C(8) | 0.4162(4) | 0.134(2) | 0.7739(8) | 5.9(3) |
| C(9) | 0.3861(4) | 0.130(2) | 0.8435(7) | 6.2(3) |
| C(10) | 0.3384(3) | 0.161(1) | 0.8135(7) | 4.8(3) |
| C(11) | 0.3155(3) | 0.197(1) | 0.7086(7) | 3.8(2) |
| C(12) | 0.2658(3) | 0.224(1) | 0.6730(6) | 3.4(2) |
| C(13) | 0.2420(3) | 0.253(1) | 0.5713(7) | 3.3(2) |
| C(14) | 0.1885(3) | 0.277(1) | 0.5373(6) | 3.2(2) |
| C(15) | 0.1588(3) | 0.340(1) | 0.5988(6) | 3.1(2) |
| C(16) | 0.1679(3) | 0.230(1) | 0.4329(6) | 3.2(2) |

付記 1-4 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-AsF₆-(THF) at 297K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|-----------|------------|---------|
| C(17) | 0.2881(3) | 0.429(1) | 0.1366(7) | 3.8(2) |
| C(18) | 0.3289(3) | 0.468(1) | 0.2079(7) | 3.8(2) |
| C(19) | 0.3342(4) | 0.508(1) | -0.0137(8) | 5.4(3) |
| C(20) | 0.3614(4) | 0.639(1) | 0.0595(8) | 5.8(3) |
| C(21) | 0.0849(3) | 0.465(1) | 0.6616(7) | 3.6(2) |
| C(22) | 0.1237(3) | 0.494(1) | 0.7393(7) | 3.6(2) |
| C(23) | 0.0289(4) | 0.649(2) | 0.7635(8) | 5.7(3) |
| C(24) | 0.0609(4) | 0.583(2) | 0.8583(8) | 6.5(3) |
| C(25) | -0.0031(5) | 0.011(2) | 0.589(1) | 7.7(4) |
| C(26) | 0.0356(5) | -0.085(2) | 0.501(1) | 8.5(5) |
| H(1) | 0.3412 | 0.2167 | 0.4802 | 4.5680 |
| H(2) | 0.4168 | 0.1708 | 0.6208 | 5.8740 |
| H(3) | 0.4503 | 0.1154 | 0.7976 | 7.2721 |
| H(4) | 0.3991 | 0.1050 | 0.9151 | 7.5042 |
| H(5) | 0.3183 | 0.1569 | 0.8637 | 5.9890 |
| H(6) | 0.2457 | 0.2224 | 0.7235 | 4.0879 |
| H(7) | 0.3520 | 0.4074 | -0.0033 | 6.5107 |
| H(8) | 0.3308 | 0.5485 | -0.0812 | 6.5107 |
| H(9) | 0.3400 | 0.7322 | 0.0607 | 6.9656 |
| H(10) | 0.3889 | 0.6735 | 0.0361 | 6.9656 |
| H(11) | 0.0421 | 0.7530 | 0.7459 | 6.7490 |
| H(12) | -0.0023 | 0.6665 | 0.7757 | 6.7490 |
| H(13) | 0.0523 | 0.4725 | 0.8667 | 7.7057 |
| H(14) | 0.0570 | 0.6526 | 0.9127 | 7.7057 |
| H(15) | -0.0200 | -0.0875 | 0.6027 | 8.9810 |
| H(16) | -0.0016 | 0.0885 | 0.6450 | 8.9810 |
| H(17) | 0.0679 | -0.0901 | 0.4843 | 10.0896 |
| H(18) | 0.0252 | -0.2041 | 0.4997 | 10.0896 |

付記 1-5 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ ·(DO) at 296K |
| Formula | C ₅₁ H ₃₄ O ₂ N ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.879(5) Å |
| b | 7.954(6) Å |
| c | 13.337(2) Å |
| β | 103.61(1) ° |
| V | 2874.4 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.2 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2030 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.095, 0.118 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.34 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.69 e ⁻ /Å ³ , -0.53 e ⁻ /Å ³ |

付記 1-6 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DO) at 296K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|-----------|------------|---------|
| S(1) | 0.3851(2) | 0.1589(8) | 0.2321(4) | 5.8(1) |
| S(2) | 0.4058(2) | 0.3591(6) | -0.0522(3) | 4.6(1) |
| S(3) | 0.3206(2) | 0.4295(6) | -0.2201(3) | 4.6(1) |
| S(4) | 0.4789(2) | 0.5156(7) | -0.1494(4) | 5.8(1) |
| S(5) | 0.3758(2) | 0.5935(6) | -0.3567(4) | 5.3(1) |
| S(6) | 0.2565(2) | 0.3252(6) | 0.3198(3) | 4.7(1) |
| S(7) | 0.1679(2) | 0.4089(6) | 0.1639(3) | 4.4(1) |
| S(8) | 0.2242(2) | 0.4744(8) | 0.4949(4) | 6.6(2) |
| S(9) | 0.1153(2) | 0.5733(7) | 0.3063(4) | 5.6(1) |
| P(1) | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 | 6.9(3) |
| F(1) | -0.0154(6) | 0.313(2) | 0.486(1) | 13.3(6) |
| F(2) | -0.0055(5) | 0.489(3) | 0.613(1) | 13.8(7) |
| F(3) | 0.0555(5) | 0.445(2) | 0.531(1) | 10.9(5) |
| O(1) | 0.036(1) | 0.469(4) | 0.080(3) | 8(1) |
| N(1) | 0.3811(5) | 0.196(2) | 0.108(1) | 5.3(4) |
| N(2) | 0.3287(5) | 0.184(2) | 0.2388(10) | 5.0(4) |
| C(1) | 0.3306(6) | 0.231(2) | 0.071(1) | 4.3(5) |
| C(2) | 0.3118(6) | 0.281(2) | -0.041(1) | 4.0(4) |
| C(3) | 0.3414(5) | 0.342(2) | -0.097(1) | 3.4(4) |
| C(4) | 0.2581(6) | 0.256(2) | -0.073(1) | 4.1(4) |
| C(5) | 0.2353(6) | 0.232(2) | -0.175(1) | 4.0(5) |
| C(6) | 0.1835(7) | 0.203(2) | -0.209(1) | 4.9(5) |
| C(7) | 0.1613(7) | 0.167(3) | -0.312(1) | 5.8(6) |
| C(8) | 0.1148(8) | 0.142(3) | -0.346(2) | 7.9(8) |
| C(9) | 0.0846(7) | 0.141(3) | -0.277(1) | 7.1(6) |
| C(10) | 0.1021(6) | 0.167(3) | -0.173(1) | 5.4(5) |
| C(11) | 0.1565(6) | 0.200(2) | -0.139(1) | 4.3(5) |
| C(12) | 0.1794(7) | 0.226(2) | -0.031(1) | 4.4(5) |
| C(13) | 0.2295(6) | 0.253(2) | 0.004(1) | 3.8(4) |
| C(14) | 0.2518(6) | 0.268(2) | 0.115(1) | 4.0(4) |
| C(15) | 0.2263(6) | 0.324(2) | 0.189(1) | 3.8(4) |
| C(16) | 0.3028(6) | 0.224(2) | 0.144(1) | 3.4(4) |

付記 1-6 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DO) at 296K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|----------|-----------|---------|
| C(17) | 0.4179(7) | 0.471(2) | -0.155(1) | 5.1(5) |
| C(18) | 0.3765(6) | 0.500(2) | -0.239(1) | 3.9(4) |
| C(19) | 0.4737(8) | 0.662(3) | -0.258(2) | 7.9(7) |
| C(20) | 0.4410(10) | 0.587(4) | -0.354(2) | 9.3(9) |
| C(21) | 0.2120(7) | 0.438(2) | 0.359(1) | 5.1(5) |
| C(22) | 0.1693(7) | 0.479(2) | 0.291(1) | 4.8(5) |
| C(23) | 0.1659(7) | 0.516(3) | 0.513(1) | 6.2(6) |
| C(24) | 0.1373(9) | 0.639(3) | 0.439(1) | 7.5(7) |
| C(25) | 0.029(2) | 0.426(5) | -0.012(4) | 5(1) |
| C(26) | 0.000(2) | 0.491(6) | 0.081(3) | 6(1) |
| H(1) | 0.2550 | 0.2329 | -0.2247 | 4.7551 |
| H(2) | 0.1821 | 0.1588 | -0.3593 | 6.9996 |
| H(3) | 0.1024 | 0.1246 | -0.4179 | 9.7414 |
| H(4) | 0.0507 | 0.1221 | -0.3046 | 8.5456 |
| H(5) | 0.0812 | 0.1639 | -0.1268 | 6.2762 |
| H(6) | 0.1595 | 0.2218 | 0.0172 | 5.2579 |
| H(7) | 0.5058 | 0.6822 | -0.2701 | 9.4303 |
| H(8) | 0.4605 | 0.7667 | -0.2419 | 9.4303 |
| H(9) | 0.4447 | 0.6505 | -0.4136 | 10.9148 |
| H(10) | 0.4494 | 0.4748 | -0.3616 | 10.9148 |
| H(11) | 0.1691 | 0.5606 | 0.5805 | 7.2719 |
| H(12) | 0.1476 | 0.4147 | 0.5063 | 7.2719 |
| H(13) | 0.1089 | 0.6707 | 0.4633 | 8.9885 |
| H(14) | 0.1574 | 0.7353 | 0.4388 | 8.9885 |
| H(15) | 0.0618 | 0.4173 | -0.0273 | 5.5664 |
| H(16) | 0.0170 | 0.3063 | -0.0198 | 5.5664 |
| H(17) | -0.0193 | 0.3974 | 0.0936 | 6.4558 |
| H(18) | 0.0019 | 0.5630 | 0.1479 | 6.4558 |

付記 1-7 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ -(DHF) at 297K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₄ ON ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.866(1) Å |
| b | 7.926(1) Å |
| c | 13.3035(6) Å |
| β | 103.590(4) ° |
| V | 2856.0 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.3 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 3439 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.077, 0.103 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.46 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.63 e ⁻ /Å ³ , -0.62 e ⁻ /Å ³ |

付記 1-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆⁻(DHF) at 297K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| S(1) | 0.38618(8) | 0.1552(4) | 0.2327(2) | 4.30(6) |
| S(2) | 0.40668(7) | 0.3574(3) | -0.0508(1) | 3.21(5) |
| S(3) | 0.32123(7) | 0.4270(3) | -0.2207(1) | 3.13(5) |
| S(4) | 0.47996(8) | 0.5185(4) | -0.1477(2) | 4.48(6) |
| S(5) | 0.37709(8) | 0.5918(3) | -0.3570(2) | 3.90(5) |
| S(6) | 0.25650(7) | 0.3199(3) | 0.3210(1) | 3.31(5) |
| S(7) | 0.16786(7) | 0.4056(3) | 0.1644(1) | 3.20(5) |
| S(8) | 0.22456(9) | 0.4692(4) | 0.4959(2) | 4.85(6) |
| S(9) | 0.11563(8) | 0.5711(3) | 0.3065(2) | 3.99(6) |
| P(1) | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 | 5.05(10) |
| F(1) | 0.0031(3) | 0.505(1) | 0.3829(5) | 10.2(3) |
| F(2) | 0.0557(2) | 0.445(1) | 0.5295(5) | 8.6(2) |
| F(3) | 0.0163(3) | 0.690(1) | 0.5136(8) | 10.7(3) |
| O(1) | 0.0413(7) | 0.452(2) | 0.085(2) | 8.8(6) |
| N(1) | 0.3808(2) | 0.198(1) | 0.1110(5) | 3.7(2) |
| N(2) | 0.3287(2) | 0.1811(10) | 0.2390(5) | 3.6(2) |
| C(1) | 0.3327(2) | 0.232(1) | 0.0711(5) | 2.7(2) |
| C(2) | 0.3120(3) | 0.277(1) | -0.0386(5) | 2.6(2) |
| C(3) | 0.3431(3) | 0.342(1) | -0.0971(5) | 2.6(2) |
| C(4) | 0.2580(3) | 0.258(1) | -0.0706(5) | 2.5(2) |
| C(5) | 0.2358(3) | 0.231(1) | -0.1765(6) | 2.9(2) |
| C(6) | 0.1843(3) | 0.199(1) | -0.2096(6) | 3.0(2) |
| C(7) | 0.1627(3) | 0.164(1) | -0.3165(6) | 4.1(2) |
| C(8) | 0.1130(3) | 0.135(2) | -0.3447(7) | 5.5(3) |
| C(9) | 0.0840(3) | 0.136(2) | -0.2777(6) | 5.5(3) |
| C(10) | 0.1034(3) | 0.164(1) | -0.1700(7) | 4.3(2) |
| C(11) | 0.1553(3) | 0.197(1) | -0.1371(6) | 3.0(2) |
| C(12) | 0.1783(3) | 0.221(1) | -0.0338(6) | 3.1(2) |
| C(13) | 0.2286(3) | 0.251(1) | 0.0032(6) | 2.9(2) |
| C(14) | 0.2515(3) | 0.265(1) | 0.1114(5) | 2.6(2) |
| C(15) | 0.2276(3) | 0.321(1) | 0.1919(6) | 2.9(2) |
| C(16) | 0.3031(3) | 0.222(1) | 0.1420(5) | 2.8(2) |

付記 1-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DHF) at 297K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|----------|------------|---------|
| C(17) | 0.4176(3) | 0.468(1) | -0.1574(5) | 3.1(2) |
| C(18) | 0.3780(3) | 0.499(1) | -0.2346(6) | 3.3(2) |
| C(19) | 0.4741(3) | 0.658(1) | -0.2565(9) | 5.3(3) |
| C(20) | 0.4433(4) | 0.591(2) | -0.3552(7) | 5.4(3) |
| C(21) | 0.2121(3) | 0.433(1) | 0.3632(6) | 3.4(2) |
| C(22) | 0.1701(3) | 0.472(1) | 0.2873(6) | 3.6(2) |
| C(23) | 0.1641(3) | 0.513(1) | 0.5153(6) | 4.4(2) |
| C(24) | 0.1364(4) | 0.644(1) | 0.4391(8) | 4.9(3) |
| C(25) | -0.0017(5) | 0.534(2) | 0.080(1) | 6.9(3) |
| C(26) | 0.0449(7) | 0.412(3) | 0.004(1) | 12.1(7) |
| H(1) | 0.2557 | 0.2341 | -0.2257 | 3.4806 |
| H(2) | 0.1822 | 0.1619 | -0.3663 | 5.0124 |
| H(3) | 0.0984 | 0.1143 | -0.4154 | 6.5455 |
| H(4) | 0.0496 | 0.1163 | -0.3025 | 6.5467 |
| H(5) | 0.0827 | 0.1618 | -0.1218 | 5.2340 |
| H(6) | 0.1584 | 0.2166 | 0.0153 | 3.7421 |
| H(7) | 0.5062 | 0.6807 | -0.2657 | 6.3972 |
| H(8) | 0.4597 | 0.7609 | -0.2400 | 6.3972 |
| H(9) | 0.4482 | 0.6596 | -0.4103 | 6.4247 |
| H(10) | 0.4530 | 0.4790 | -0.3640 | 6.4247 |
| H(11) | 0.1673 | 0.5548 | 0.5832 | 5.1956 |
| H(12) | 0.1455 | 0.4118 | 0.5063 | 5.1956 |
| H(13) | 0.1085 | 0.6797 | 0.4620 | 5.8884 |
| H(14) | 0.1580 | 0.7375 | 0.4389 | 5.8884 |
| H(15) | -0.0168 | 0.4657 | 0.1251 | 8.0458 |
| H(16) | 0.0096 | 0.6367 | 0.1198 | 8.0458 |
| H(17) | 0.0768 | 0.4460 | -0.0098 | 13.7670 |
| H(18) | 0.0483 | 0.2822 | 0.0031 | 13.7670 |

付記 1-9 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -BF ₄ ·(THF) at 300K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₈ BF ₄ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.78(1) Å |
| b | 7.826(1) Å |
| c | 13.346(3) Å |
| β | 101.99(2) ° |
| V | 2838 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| μ(MoKα) | 7.41 cm ⁻¹ |
| 2θmax | 51.5 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2354 |
| No. of Variables | 344 |
| R, R _w | 0.105, 0.120 |
| Goodness of Fit Indicator | 3.04 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.82 e ⁻ /Å ³ , -1.85 e ⁻ /Å ³ |

付記 1-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-BF₄·(THF) at 300K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|-----------|-----------|------------|---------|
| S(1) | 0.3841(2) | 0.1769(7) | 0.2247(4) | 5.4(1) |
| S(2) | 0.2546(2) | 0.3438(5) | 0.3171(3) | 4.5(1) |
| S(3) | 0.1664(2) | 0.4170(5) | 0.1654(3) | 4.3(1) |
| S(4) | 0.2215(2) | 0.4979(8) | 0.4914(4) | 6.9(2) |
| S(5) | 0.1120(2) | 0.5795(6) | 0.3073(4) | 5.3(1) |
| S(6) | 0.4065(2) | 0.3724(5) | -0.0592(3) | 4.3(1) |
| S(7) | 0.3234(2) | 0.4443(5) | -0.2249(4) | 4.2(1) |
| S(8) | 0.4812(2) | 0.5168(7) | -0.1605(4) | 5.9(1) |
| S(9) | 0.3802(2) | 0.5983(6) | -0.3641(4) | 5.6(1) |
| F(1) | 0.5459 | 0.0494 | 0.5232 | 5.7524 |
| F(2) | 0.4920 | 0.0322 | 0.5965 | 5.7524 |
| F(3) | 0.4702 | 0.0738 | 0.4396 | 5.7524 |
| F(4) | 0.4975 | -0.1631 | 0.4813 | 29.1668 |
| O(1) | 0.541(1) | 0.034(4) | 0.100(3) | 7(1) |
| N(1) | 0.3279(5) | 0.204(2) | 0.234(1) | 4.5(4) |
| N(2) | 0.3792(6) | 0.217(2) | 0.101(1) | 5.2(4) |
| C(1) | 0.3017(6) | 0.242(2) | 0.140(1) | 4.0(4) |
| C(2) | 0.2509(6) | 0.281(2) | 0.115(1) | 3.3(4) |
| C(3) | 0.2258(5) | 0.339(2) | 0.187(1) | 3.6(4) |
| C(4) | 0.2282(6) | 0.269(2) | 0.003(1) | 3.3(4) |
| C(5) | 0.1787(6) | 0.237(2) | -0.030(1) | 3.9(4) |
| C(6) | 0.1561(6) | 0.216(2) | -0.135(1) | 4.0(4) |
| C(7) | 0.1059(7) | 0.193(2) | -0.168(1) | 4.8(5) |
| C(8) | 0.0853(7) | 0.177(3) | -0.271(2) | 6.4(6) |
| C(9) | 0.1145(8) | 0.181(3) | -0.342(2) | 7.7(7) |
| C(10) | 0.1636(8) | 0.201(3) | -0.314(2) | 6.4(6) |
| C(11) | 0.1869(6) | 0.227(2) | -0.210(1) | 4.0(4) |
| C(12) | 0.2368(6) | 0.253(2) | -0.175(1) | 4.2(4) |
| C(13) | 0.2597(6) | 0.278(2) | -0.072(1) | 3.3(4) |
| C(14) | 0.3125(6) | 0.300(2) | -0.041(1) | 3.8(4) |
| C(15) | 0.3440(6) | 0.358(2) | -0.102(1) | 3.7(4) |
| C(16) | 0.3313(6) | 0.252(2) | 0.063(1) | 3.1(4) |

付記 1-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-BF₄-(THF) at 300K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|-----------|-----------|---------|
| C(17) | 0.2081(7) | 0.446(2) | 0.359(1) | 4.9(5) |
| C(18) | 0.1671(7) | 0.494(2) | 0.291(1) | 4.7(5) |
| C(19) | 0.163(1) | 0.557(5) | 0.507(2) | 13(1) |
| C(20) | 0.131(1) | 0.639(4) | 0.442(2) | 12(1) |
| C(21) | 0.4190(6) | 0.481(2) | -0.166(1) | 3.9(4) |
| C(22) | 0.3803(6) | 0.508(2) | -0.244(1) | 4.1(4) |
| C(23) | 0.4774(9) | 0.661(3) | -0.271(2) | 8.4(7) |
| C(24) | 0.4465(10) | 0.580(3) | -0.360(2) | 8.8(8) |
| C(25) | 0.536(1) | 0.078(4) | 0.006(3) | 10(1) |
| C(26) | 0.495(1) | -0.018(4) | 0.089(2) | 9.8(10) |
| B(1) | 0.5000 | 0.0000 | 0.5000 | 24.3057 |
| H(1) | 0.1585 | 0.2274 | 0.0195 | 4.5384 |
| H(2) | 0.0845 | 0.1888 | -0.1201 | 5.5972 |
| H(3) | 0.0492 | 0.1650 | -0.2946 | 7.5362 |
| H(4) | 0.0999 | 0.1621 | -0.4128 | 9.5614 |
| H(5) | 0.1823 | 0.1977 | -0.3655 | 7.4528 |
| H(6) | 0.2570 | 0.2555 | -0.2252 | 4.7002 |
| H(7) | 0.1464 | 0.4513 | 0.5173 | 14.9387 |
| H(8) | 0.1673 | 0.6207 | 0.5691 | 14.9387 |
| H(9) | 0.1419 | 0.7557 | 0.4420 | 15.1549 |
| H(10) | 0.1002 | 0.6423 | 0.4673 | 15.1549 |
| H(11) | 0.4635 | 0.7670 | -0.2575 | 9.6426 |
| H(12) | 0.5098 | 0.6808 | -0.2830 | 9.6426 |
| H(13) | 0.4561 | 0.4634 | -0.3573 | 10.2251 |
| H(14) | 0.4547 | 0.6329 | -0.4181 | 10.2251 |
| H(15) | 0.4960 | -0.1094 | 0.1412 | 11.6112 |
| H(16) | 0.4764 | 0.0741 | 0.1143 | 11.6112 |
| H(17) | 0.5264 | 0.1983 | 0.0051 | 10.9439 |
| H(18) | 0.5684 | 0.0736 | -0.0057 | 10.9439 |

付記 2-1 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ ·(THF) at 100K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.665(2) Å |
| b | 7.781(2) Å |
| c | 13.3065(7) Å |
| β | 103.709(5) ° |
| V | 2882.9 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.4 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 3738 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.075, 0.093 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.81 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.63 e/Å ³ , -0.96 e/Å ³ |

付記 2-2 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(THF) at 100K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|------------|------------|---------|
| S(1) | 0.11221(7) | 0.3544(3) | -0.2307(1) | 2.25(4) |
| S(2) | 0.24243(6) | 0.1906(3) | -0.3223(1) | 1.95(4) |
| S(3) | 0.33230(7) | 0.1034(2) | -0.1672(1) | 1.89(4) |
| S(4) | 0.27424(7) | 0.0445(3) | -0.4996(1) | 2.43(4) |
| S(5) | 0.38480(7) | -0.0611(3) | -0.3119(1) | 2.14(4) |
| S(6) | 0.09313(6) | 0.1490(2) | 0.0554(1) | 1.86(4) |
| S(7) | 0.17977(7) | 0.0848(2) | 0.2241(1) | 1.89(4) |
| S(8) | 0.02012(7) | -0.0102(3) | 0.1555(1) | 2.10(4) |
| S(9) | 0.12511(7) | -0.0831(3) | 0.3631(1) | 2.06(4) |
| P(1) | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 | 2.46(7) |
| F(1) | 0.0566(2) | 0.5604(6) | 0.5372(4) | 3.7(1) |
| F(2) | 0.0052(2) | 0.4967(7) | 0.3836(3) | 4.3(1) |
| F(3) | 0.0175(2) | 0.3030(6) | 0.5129(4) | 4.5(1) |
| O(1) | 0.0468(3) | 0.537(1) | 0.0990(5) | 8.4(2) |
| N(1) | 0.1701(2) | 0.3285(8) | -0.2381(4) | 1.9(1) |
| N(2) | 0.1183(2) | 0.3127(8) | -0.1080(5) | 2.2(1) |
| C(1) | 0.1963(2) | 0.2875(9) | -0.1427(5) | 1.7(2) |
| C(2) | 0.2486(2) | 0.2433(9) | -0.1159(5) | 1.6(1) |
| C(3) | 0.2721(2) | 0.1885(9) | -0.1916(5) | 1.9(2) |
| C(4) | 0.2724(3) | 0.2582(10) | -0.0048(5) | 1.9(2) |
| C(5) | 0.3231(3) | 0.2861(9) | 0.0308(5) | 2.0(2) |
| C(6) | 0.3464(3) | 0.3117(9) | 0.1355(5) | 1.7(1) |
| C(7) | 0.3988(3) | 0.340(1) | 0.1695(6) | 2.3(2) |
| C(8) | 0.4195(3) | 0.370(1) | 0.2728(6) | 2.7(2) |
| C(9) | 0.3894(3) | 0.375(1) | 0.3440(6) | 2.6(2) |
| C(10) | 0.3392(3) | 0.3461(10) | 0.3159(5) | 2.1(2) |
| C(11) | 0.3167(3) | 0.3119(9) | 0.2088(5) | 1.9(2) |
| C(12) | 0.2651(3) | 0.2843(9) | 0.1745(5) | 1.8(2) |
| C(13) | 0.2420(3) | 0.2555(9) | 0.0716(5) | 1.8(2) |
| C(14) | 0.1876(3) | 0.2335(9) | 0.0390(5) | 1.9(2) |
| C(15) | 0.1575(3) | 0.1669(9) | 0.0999(5) | 1.9(2) |
| C(16) | 0.1665(3) | 0.2791(9) | -0.0679(5) | 1.8(2) |

付記 2-2 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(THF) at 100K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|-------------|------------|--------|
| C(17) | 0.2881(3) | 0.0807(10) | -0.3655(6) | 2.1(2) |
| C(18) | 0.3302(3) | 0.0361(10) | -0.2949(5) | 2.0(2) |
| C(19) | 0.3355(3) | 0.0020(10) | -0.5171(5) | 2.2(2) |
| C(20) | 0.3630(3) | -0.1350(10) | -0.4437(6) | 2.4(2) |
| C(21) | 0.0829(2) | 0.0390(9) | 0.1646(5) | 1.7(1) |
| C(22) | 0.1225(3) | 0.0112(9) | 0.2414(5) | 1.8(2) |
| C(23) | 0.0271(3) | -0.159(1) | 0.2633(5) | 2.4(2) |
| C(24) | 0.0595(3) | -0.087(1) | 0.3618(6) | 2.5(2) |
| C(25) | 0.0355(4) | 0.593(1) | -0.0018(6) | 5.1(3) |
| C(26) | -0.0038(3) | 0.496(1) | 0.0892(7) | 3.6(2) |
| H(1) | 0.3439 | 0.2916 | -0.0186 | 1.7466 |
| H(2) | 0.4207 | 0.3368 | 0.1222 | 2.581 |
| H(3) | 0.4554 | 0.3878 | 0.2987 | 2.5267 |
| H(4) | 0.4045 | 0.4046 | 0.4163 | 2.654 |
| H(5) | 0.3207 | 0.3457 | 0.3696 | 1.8773 |
| H(6) | 0.2448 | 0.285 | 0.225 | 1.528 |
| H(7) | 0.334 | -0.0259 | -0.5879 | 1.9246 |
| H(8) | 0.3556 | 0.1079 | -0.5027 | 1.9246 |
| H(9) | 0.3897 | -0.1788 | -0.4719 | 2.4278 |
| H(10) | 0.3393 | -0.2297 | -0.4484 | 2.4278 |
| H(11) | -0.0058 | -0.1892 | 0.2732 | 2.3515 |
| H(12) | 0.0414 | -0.2658 | 0.2465 | 2.3515 |
| H(13) | 0.054 | -0.1525 | 0.4193 | 2.7072 |
| H(14) | 0.0478 | 0.0283 | 0.3688 | 2.7072 |
| H(15) | 0.0671 | 0.6126 | -0.0156 | 5.3464 |
| H(16) | 0.0201 | 0.7038 | 0.0029 | 5.3464 |
| H(17) | -0.0047 | 0.4303 | 0.1514 | 3.9919 |
| H(18) | -0.0196 | 0.6051 | 0.0969 | 3.9919 |

付記 2-3 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|--|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -AsF ₆ -(THF) at 75K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₈ AsF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.712(2) Å |
| b | 7.787(2) Å |
| c | 13.3297(9) Å |
| β | 103.886(6) ° |
| V | 2792.6 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| 2θmax | 51.3 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 3611 |
| No. of Variables | 377 |
| R, R _w | 0.070, 0.092 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.28 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.83 e ⁻ /Å ³ , -1.06 e ⁻ /Å ³ |

付記 2-4 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-AsF₆-(THF) at 75K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|------------|------------|---------|
| As(1) | 0.0000 | 0.5000 | 0.0000 | 2.03(3) |
| S(1) | 0.11195(8) | 0.6420(3) | 0.2687(2) | 1.97(5) |
| S(2) | 0.24173(7) | 0.8058(3) | 0.1776(2) | 1.77(4) |
| S(3) | 0.33165(7) | 0.8943(3) | 0.3328(2) | 1.72(4) |
| S(4) | 0.27296(8) | 0.9506(3) | -0.0003(2) | 2.19(5) |
| S(5) | 0.38372(8) | 1.0589(3) | 0.1885(2) | 1.91(5) |
| S(6) | 0.09379(7) | 0.8481(3) | 0.5547(2) | 1.63(4) |
| S(7) | 0.18061(7) | 0.9116(3) | 0.7240(2) | 1.64(4) |
| S(8) | 0.02116(7) | 1.0082(3) | 0.6548(2) | 1.81(4) |
| S(9) | 0.12640(8) | 1.0795(3) | 0.8629(2) | 1.85(4) |
| F(1) | -0.0066(2) | 0.4951(8) | 0.1241(4) | 3.4(1) |
| F(2) | 0.0614(2) | 0.4356(8) | 0.0406(4) | 3.3(1) |
| F(3) | 0.0192(2) | 0.7114(8) | 0.0148(5) | 4.1(2) |
| O(1) | 0.0468(4) | 0.464(2) | 0.6013(8) | 2.2(3) |
| N(1) | 0.1697(2) | 0.6666(10) | 0.2626(5) | 1.7(2) |
| N(2) | 0.1178(2) | 0.6846(9) | 0.3923(5) | 1.8(2) |
| C(1) | 0.1962(3) | 0.709(1) | 0.3569(6) | 1.4(2) |
| C(2) | 0.2478(3) | 0.753(1) | 0.3851(6) | 1.5(2) |
| C(3) | 0.2723(3) | 0.809(1) | 0.3079(6) | 1.5(2) |
| C(4) | 0.2717(3) | 0.739(1) | 0.4968(6) | 1.4(2) |
| C(5) | 0.3226(3) | 0.711(1) | 0.5311(6) | 1.7(2) |
| C(6) | 0.3464(3) | 0.685(1) | 0.6372(6) | 1.5(2) |
| C(7) | 0.3995(3) | 0.657(1) | 0.6681(7) | 2.2(2) |
| C(8) | 0.4198(3) | 0.624(1) | 0.7735(7) | 2.5(2) |
| C(9) | 0.3894(3) | 0.612(1) | 0.8444(7) | 2.5(2) |
| C(10) | 0.3410(3) | 0.646(1) | 0.8139(7) | 2.2(2) |
| C(11) | 0.3176(3) | 0.684(1) | 0.7089(6) | 1.8(2) |
| C(12) | 0.2661(3) | 0.711(1) | 0.6736(6) | 1.7(2) |
| C(13) | 0.2422(3) | 0.742(1) | 0.5712(6) | 1.5(2) |
| C(14) | 0.1875(3) | 0.765(1) | 0.5389(6) | 1.5(2) |
| C(15) | 0.1583(3) | 0.829(1) | 0.6008(6) | 1.4(2) |
| C(16) | 0.1666(3) | 0.719(1) | 0.4317(5) | 1.3(2) |

付記 2-4 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-AsF₆-(THF) at 75K (続き)

| | | | | |
|-------|------------|----------|------------|--------|
| C(17) | 0.2871(3) | 0.918(1) | 0.1339(6) | 1.8(2) |
| C(18) | 0.3296(3) | 0.960(1) | 0.2052(7) | 1.8(2) |
| C(19) | 0.3330(3) | 0.993(1) | -0.0166(6) | 2.2(2) |
| C(20) | 0.3601(3) | 1.132(1) | 0.0569(7) | 2.3(2) |
| C(21) | 0.0828(3) | 0.957(1) | 0.6629(6) | 1.7(2) |
| C(22) | 0.1234(3) | 0.986(1) | 0.7416(6) | 1.6(2) |
| C(23) | 0.0286(3) | 1.156(1) | 0.7638(6) | 2.0(2) |
| C(24) | 0.0604(3) | 1.087(1) | 0.8635(7) | 2.4(2) |
| C(25) | -0.0029(4) | 0.504(1) | 0.5886(8) | 3.0(2) |
| C(26) | 0.0347(5) | 0.409(2) | 0.5011(8) | 5.0(3) |
| H(1) | 0.3422 | 0.7080 | 0.4818 | 2.0286 |
| H(2) | 0.4196 | 0.6611 | 0.6198 | 2.6375 |
| H(3) | 0.4546 | 0.6086 | 0.7976 | 3.0155 |
| H(4) | 0.4037 | 0.5803 | 0.9141 | 2.9958 |
| H(5) | 0.3215 | 0.6446 | 0.8640 | 2.6417 |
| H(6) | 0.2465 | 0.7093 | 0.7235 | 1.9897 |
| H(7) | 0.3521 | 0.8904 | -0.0048 | 2.6777 |
| H(8) | 0.3303 | 1.0302 | -0.0860 | 2.6777 |
| H(9) | 0.3377 | 1.2239 | 0.0570 | 2.7527 |
| H(10) | 0.3874 | 1.1720 | 0.0314 | 2.7527 |
| H(11) | 0.0436 | 1.2585 | 0.7471 | 2.3908 |
| H(12) | -0.0033 | 1.1813 | 0.7743 | 2.3908 |
| H(13) | 0.0496 | 0.9741 | 0.8740 | 2.8447 |
| H(14) | 0.0565 | 1.1588 | 0.9187 | 2.8447 |
| H(15) | -0.0193 | 0.3964 | 0.5940 | 3.6286 |
| H(16) | -0.0046 | 0.5712 | 0.6486 | 3.6286 |
| H(17) | 0.0670 | 0.3923 | 0.4836 | 6.0343 |
| H(18) | 0.0209 | 0.2959 | 0.5020 | 6.0343 |

付記 2-5 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ -(DO) at 86K slow cooling |
| Formula | C ₅₁ H ₃₄ O ₂ N ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /a |
| a | 27.627(4) Å |
| b | 7.686(2) Å |
| c | 13.304(1) Å |
| β | 103.89(7) ° |
| V | 2742.3(9) Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| μ(MoKα) | 8.05 cm ⁻¹ |
| 2θmax | 52.0 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 2804 |
| No. of Variables | 380 |
| R, R _w | 0.088, 0.107 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.09 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.83 e/Å ³ , -0.93 e/Å ³ |

付記 2-6 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DO) at 86K
slow cooling

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|-----------|------------|-----------|---------|
| S(1) | 0.1121(1) | 0.6490(4) | 0.2660(2) | 2.89(7) |
| S(2) | 0.0931(1) | 0.8545(4) | 0.5527(2) | 2.42(6) |
| S(3) | 0.1802(1) | 0.9204(4) | 0.7222(2) | 2.49(7) |
| S(4) | 0.0199(1) | 1.0178(4) | 0.6497(2) | 2.77(7) |
| S(5) | 0.1254(1) | 1.0916(4) | 0.8599(2) | 2.70(7) |
| S(6) | 0.2425(1) | 0.8175(4) | 0.1777(2) | 2.55(7) |
| S(7) | 0.3329(1) | 0.9034(4) | 0.3348(2) | 2.45(7) |
| S(8) | 0.2742(1) | 0.9654(4) | 0.0012(2) | 3.23(8) |
| S(9) | 0.3856(1) | 1.0692(4) | 0.1918(2) | 2.83(7) |
| P(1) | 0.5000 | 1.0000 | 1.0000 | 3.1(1) |
| F(1) | 0.5047(3) | 0.996(1) | 0.8829(5) | 4.7(2) |
| F(2) | 0.4840(3) | 1.1989(10) | 0.9893(7) | 4.7(2) |
| F(3) | 0.4421(3) | 0.944(1) | 0.9632(6) | 4.2(2) |
| O(1) | 0.4551 | 0.9730 | 0.4050 | 4.7(5) |
| O(2) | 0.5341 | 1.0877 | 0.4908 | 3.9(5) |
| N(1) | 0.1187(3) | 0.689(1) | 0.3910(7) | 3.0(2) |
| N(2) | 0.1700(3) | 0.674(1) | 0.2600(7) | 2.6(2) |
| C(1) | 0.1677(4) | 0.723(1) | 0.4314(8) | 1.9(2) |
| C(2) | 0.1882(4) | 0.771(1) | 0.5374(9) | 2.3(3) |
| C(3) | 0.1581(4) | 0.837(1) | 0.5990(8) | 2.0(2) |
| C(4) | 0.2427(4) | 0.751(1) | 0.5730(9) | 2.2(3) |
| C(5) | 0.2659(4) | 0.721(1) | 0.6766(8) | 2.4(3) |
| C(6) | 0.3175(4) | 0.693(1) | 0.7109(9) | 2.4(3) |
| C(7) | 0.3416(4) | 0.654(1) | 0.8178(9) | 2.7(3) |
| C(8) | 0.3919(5) | 0.625(2) | 0.848(1) | 3.5(3) |
| C(9) | 0.4201(5) | 0.629(2) | 0.7730(9) | 3.2(3) |
| C(10) | 0.4000(4) | 0.661(2) | 0.6720(9) | 2.9(3) |
| C(11) | 0.3475(4) | 0.691(1) | 0.6388(9) | 2.4(3) |
| C(12) | 0.3236(4) | 0.716(1) | 0.5313(9) | 2.3(3) |
| C(13) | 0.2726(4) | 0.746(1) | 0.4947(8) | 2.4(3) |
| C(14) | 0.2495(4) | 0.758(1) | 0.3853(9) | 2.3(3) |

付記 2-6 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DO) at 86K
slow cooling (続き)

| | | | | |
|-------|-----------|----------|------------|---------|
| C(15) | 0.2739(4) | 0.816(1) | 0.3106(8) | 2.1(2) |
| C(16) | 0.1970(4) | 0.715(1) | 0.3546(9) | 2.4(3) |
| C(17) | 0.0831(4) | 0.966(1) | 0.6583(9) | 2.5(3) |
| C(18) | 0.1228(4) | 0.998(2) | 0.7384(8) | 2.5(3) |
| C(19) | 0.0265(4) | 1.166(2) | 0.7579(9) | 3.1(3) |
| C(20) | 0.0595(5) | 1.093(2) | 0.8587(10) | 3.5(3) |
| C(21) | 0.2879(4) | 0.931(1) | 0.1351(8) | 2.5(3) |
| C(22) | 0.3304(4) | 0.970(1) | 0.2088(10) | 2.7(3) |
| C(23) | 0.3363(5) | 1.003(2) | -0.0152(9) | 3.0(3) |
| C(24) | 0.3645(5) | 1.142(2) | 0.059(1) | 3.4(3) |
| C(25) | 0.5017 | 1.0306 | 0.4036 | 6.0(10) |
| C(26) | 0.5092 | 1.0336 | 0.5733 | 9(1) |
| C(27) | 0.4688 | 1.0035 | 0.5222 | 20(1) |
| H(1) | 0.2462 | 0.7201 | 0.7262 | 2.8788 |
| H(2) | 0.3225 | 0.6503 | 0.8691 | 3.2305 |
| H(3) | 0.4070 | 0.6015 | 0.9185 | 4.2894 |
| H(4) | 0.4549 | 0.6078 | 0.7952 | 3.8174 |
| H(5) | 0.4203 | 0.6626 | 0.6237 | 3.5994 |
| H(6) | 0.3433 | 0.7102 | 0.4821 | 2.8075 |
| H(7) | -0.0060 | 1.1892 | 0.7678 | 3.5827 |
| H(8) | 0.0406 | 1.2710 | 0.7407 | 3.5827 |
| H(9) | 0.0550 | 1.1614 | 0.9154 | 4.1138 |
| H(10) | 0.0495 | 0.9760 | 0.8680 | 4.1138 |
| H(11) | 0.3346 | 1.0391 | -0.0840 | 3.6109 |
| H(12) | 0.3549 | 0.8968 | -0.0020 | 3.6109 |
| H(13) | 0.3928 | 1.1776 | 0.0357 | 4.1082 |
| H(14) | 0.3428 | 1.2383 | 0.0577 | 4.1082 |
| H(15) | 0.5177 | 0.9370 | 0.3781 | 6.0084 |
| H(16) | 0.4971 | 1.1244 | 0.3557 | 6.0084 |
| H(17) | 0.5244 | 0.9332 | 0.6092 | 10.2611 |
| H(18) | 0.5089 | 1.1246 | 0.6215 | 10.2611 |
| H(19) | 0.4489 | 1.0990 | 0.5331 | 73.0058 |
| H(20) | 0.4584 | 0.9013 | 0.5513 | 73.0058 |

付記 2-7 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|--|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ -PF ₆ ⁻ (DHF) at 87K slow cooling |
| Formula | C ₅₂ H ₃₄ ON ₄ S ₁₈ PF ₆ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | Pa |
| a | 27.640(2) Å |
| b | 7.834(2) Å |
| c | 13.265(1) Å |
| β | 104.225(7) ° |
| V | 2784.2(6) Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| μ(MoKα) | 7.92 cm ⁻¹ |
| 2θmax | 51.3 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 4294 |
| No. of Variables | 740 |
| R, R _w | 0.056, 0.077 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.15 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.81 e/Å ³ , -0.71 e/Å ³ |

付記 2-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂PF₆-(DHF) at 87K
slow cooling

| atom | x | y | z | B(eq) |
|-------|------------|------------|-----------|---------|
| S(1) | -0.1982(6) | -0.0954(4) | -0.252(1) | 1.40(5) |
| S(2) | -0.0669(6) | 0.0640(4) | -0.341(1) | 1.19(5) |
| S(3) | 0.0225(6) | 0.1519(3) | -0.180(1) | 1.18(5) |
| S(4) | -0.0353(6) | 0.2144(4) | -0.517(1) | 1.65(6) |
| S(5) | 0.0758(6) | 0.3154(3) | -0.323(1) | 1.17(5) |
| S(6) | -0.2175(6) | 0.1090(3) | 0.032(1) | 1.43(6) |
| S(7) | -0.1305(6) | 0.1768(3) | 0.205(1) | 1.12(5) |
| S(8) | -0.2908(6) | 0.2763(4) | 0.128(1) | 1.51(6) |
| S(9) | -0.1862(6) | 0.3453(3) | 0.341(1) | 1.39(6) |
| S(10) | 0.5781(6) | 0.6104(4) | 0.217(1) | 1.52(5) |
| S(11) | 0.4480(6) | 0.4353(3) | 0.304(1) | 1.17(5) |
| S(12) | 0.3571(6) | 0.3467(3) | 0.147(1) | 1.26(5) |
| S(13) | 0.4159(6) | 0.2865(4) | 0.481(1) | 1.70(6) |
| S(14) | 0.3050(6) | 0.1776(4) | 0.290(1) | 1.75(6) |
| S(15) | 0.5976(6) | 0.3995(3) | -0.070(1) | 1.00(5) |
| S(16) | 0.5108(6) | 0.3332(3) | -0.241(1) | 1.11(5) |
| S(17) | 0.6713(6) | 0.2318(4) | -0.164(1) | 1.59(6) |
| S(18) | 0.5659(6) | 0.1578(3) | -0.376(1) | 1.25(6) |
| P(1) | 0.1907(6) | 0.2420(5) | 0.481(1) | 1.58(3) |
| F(1) | 0.1326(6) | 0.190(1) | 0.443(1) | 3.1(2) |
| F(2) | 0.1947(7) | 0.2434(10) | 0.362(1) | 3.2(1) |
| F(3) | 0.1860(6) | 0.2449(9) | 0.599(1) | 2.7(1) |
| F(4) | 0.2479(6) | 0.302(1) | 0.519(1) | 2.4(1) |
| F(5) | 0.2057(6) | 0.0473(9) | 0.496(1) | 3.9(2) |
| F(6) | 0.1723(6) | 0.4437(8) | 0.474(1) | 2.7(1) |
| O(1) | 0.2378(6) | 0.3048(7) | 0.072(1) | 2.3(1) |
| N(1) | -0.1417(7) | -0.073(1) | -0.258(1) | 1.8(2) |
| N(2) | -0.1909(7) | -0.048(1) | -0.131(1) | 1.3(1) |
| N(3) | 0.5183(7) | 0.578(1) | 0.221(1) | 1.0(1) |
| N(4) | 0.5735(7) | 0.569(1) | 0.091(1) | 1.0(1) |
| C(1) | -0.1138(7) | -0.031(1) | -0.166(1) | 0.9(2) |

付記 2-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DHF) at 87K
slow cooling (続き)

| | | | | |
|-------|------------|-----------|-----------|--------|
| C(2) | -0.0614(7) | 0.016(1) | -0.130(2) | 1.3(2) |
| C(3) | -0.0367(7) | 0.058(1) | -0.209(1) | 0.9(1) |
| C(4) | -0.0387(7) | -0.004(1) | -0.022(2) | 1.7(2) |
| C(5) | 0.0111(7) | -0.037(1) | 0.016(2) | 1.3(2) |
| C(6) | 0.0366(7) | -0.067(1) | 0.123(2) | 1.2(2) |
| C(7) | 0.0916(7) | -0.099(2) | 0.160(2) | 2.6(2) |
| C(8) | 0.1077(7) | -0.133(2) | 0.262(2) | 2.4(2) |
| C(9) | 0.0786(7) | -0.140(2) | 0.331(2) | 2.3(2) |
| C(10) | 0.0301(7) | -0.095(1) | 0.302(2) | 1.9(2) |
| C(11) | 0.0079(7) | -0.060(1) | 0.195(2) | 1.4(2) |
| C(12) | -0.0458(7) | -0.027(1) | 0.159(2) | 1.5(2) |
| C(13) | -0.0687(7) | 0.001(1) | 0.057(2) | 1.0(2) |
| C(14) | -0.1230(7) | 0.022(1) | 0.022(1) | 1.3(2) |
| C(15) | -0.1524(7) | 0.085(1) | 0.082(1) | 1.3(1) |
| C(16) | -0.1440(7) | -0.023(1) | -0.086(2) | 0.8(2) |
| C(17) | -0.0217(7) | 0.178(1) | -0.380(2) | 1.1(2) |
| C(18) | 0.0204(7) | 0.219(1) | -0.308(1) | 1.3(2) |
| C(19) | 0.0269(7) | 0.251(1) | -0.533(2) | 1.5(2) |
| C(20) | 0.0561(7) | 0.388(1) | -0.458(2) | 1.6(2) |
| C(21) | -0.2296(7) | 0.220(1) | 0.142(1) | 1.4(2) |
| C(22) | -0.1861(7) | 0.252(1) | 0.221(2) | 1.3(1) |
| C(23) | -0.2843(7) | 0.420(1) | 0.236(2) | 1.7(2) |
| C(24) | -0.2536(7) | 0.348(2) | 0.344(2) | 1.9(2) |
| C(25) | 0.4939(7) | 0.535(1) | 0.122(1) | 1.1(2) |
| C(26) | 0.4413(7) | 0.492(1) | 0.099(2) | 1.0(2) |
| C(27) | 0.4178(7) | 0.427(1) | 0.170(1) | 1.0(1) |
| C(28) | 0.4171(7) | 0.505(1) | -0.017(1) | 0.4(1) |
| C(29) | 0.3654(7) | 0.532(1) | -0.052(2) | 1.1(2) |
| C(30) | 0.3437(7) | 0.553(1) | -0.157(2) | 1.6(2) |
| C(31) | 0.2929(7) | 0.585(1) | -0.190(2) | 2.0(2) |
| C(32) | 0.2660(8) | 0.619(2) | -0.298(2) | 3.1(3) |
| C(33) | 0.2989(8) | 0.622(2) | -0.370(2) | 2.5(2) |
| C(34) | 0.3502(7) | 0.600(1) | -0.338(2) | 1.5(2) |

付記 2-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DHF) at 87K
slow cooling (続き)

| | | | | |
|-------|-----------|----------|-----------|--------|
| C(35) | 0.3739(7) | 0.556(1) | -0.231(1) | 1.2(2) |
| C(36) | 0.4238(7) | 0.531(1) | -0.194(1) | 0.7(2) |
| C(37) | 0.4467(7) | 0.501(1) | -0.088(1) | 0.7(2) |
| C(38) | 0.5017(7) | 0.478(1) | -0.054(2) | 0.7(2) |
| C(39) | 0.5332(7) | 0.410(1) | -0.114(1) | 0.9(1) |
| C(40) | 0.5234(7) | 0.528(1) | 0.054(2) | 1.2(2) |
| C(41) | 0.4012(7) | 0.322(1) | 0.349(2) | 1.5(2) |
| C(42) | 0.3598(7) | 0.279(1) | 0.275(2) | 1.4(2) |
| C(43) | 0.3539(7) | 0.239(1) | 0.496(1) | 1.3(2) |
| C(44) | 0.3287(7) | 0.101(1) | 0.423(2) | 1.3(2) |
| C(45) | 0.6071(7) | 0.282(1) | -0.173(1) | 1.1(2) |
| C(46) | 0.5699(7) | 0.254(1) | -0.254(2) | 1.2(2) |
| C(47) | 0.6645(7) | 0.082(1) | -0.273(2) | 1.4(2) |
| C(48) | 0.6310(7) | 0.154(1) | -0.370(2) | 1.1(2) |
| C(49) | 0.1860(7) | 0.204(2) | 0.065(2) | 2.6(2) |
| C(50) | 0.1667(7) | 0.212(1) | -0.053(1) | 2.5(2) |
| C(51) | 0.1892(7) | 0.283(2) | -0.101(2) | 2.1(2) |
| C(52) | 0.2392(6) | 0.368(1) | -0.030(1) | 2.0(1) |
| H(1) | 0.0363 | -0.0328 | -0.0239 | 0.3601 |
| H(2) | 0.1089 | -0.1421 | 0.1195 | 2.0374 |
| H(3) | 0.1488 | -0.0954 | 0.2791 | 0.4255 |
| H(4) | 0.0900 | -0.1785 | 0.4098 | 2.4250 |
| H(5) | 0.0138 | -0.0807 | 0.3477 | 0.3256 |
| H(6) | -0.0638 | -0.0244 | 0.2166 | 1.5062 |
| H(7) | 0.0479 | 0.1524 | -0.5277 | 1.7640 |
| H(8) | 0.0258 | 0.2990 | -0.6038 | 1.7640 |
| H(9) | 0.0363 | 0.4841 | -0.4565 | 0.2118 |
| H(10) | 0.0865 | 0.4239 | -0.4769 | 0.2118 |
| H(11) | -0.2687 | 0.5142 | 0.2264 | 1.4090 |
| H(12) | -0.3168 | 0.4335 | 0.2459 | 1.4090 |
| H(13) | -0.2646 | 0.2332 | 0.3574 | 3.5854 |
| H(14) | -0.2590 | 0.4189 | 0.3994 | 3.5854 |
| H(15) | 0.3499 | 0.5421 | 0.0077 | 1.1250 |

付記 2-8 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-PF₆-(DHF) at 87K
slow cooling (続き)

| | | | | |
|-------|--------|---------|---------|---------|
| H(16) | 0.2682 | 0.5581 | -0.1412 | 1.5892 |
| H(17) | 0.2408 | 0.7102 | -0.3288 | 2.8130 |
| H(18) | 0.2819 | 0.6245 | -0.4374 | 1.6487 |
| H(19) | 0.3745 | 0.6118 | -0.3941 | 1.9431 |
| H(20) | 0.4458 | 0.5379 | -0.2372 | -0.0132 |
| H(21) | 0.3565 | 0.2201 | 0.5664 | 0.3676 |
| H(22) | 0.3356 | 0.3440 | 0.4749 | 0.3676 |
| H(23) | 0.3066 | 0.0495 | 0.4550 | 2.4145 |
| H(24) | 0.3575 | 0.0130 | 0.4297 | 2.4145 |
| H(25) | 0.6970 | 0.0405 | -0.2803 | 1.2121 |
| H(26) | 0.6493 | -0.0281 | -0.2521 | 1.2121 |
| H(27) | 0.6367 | 0.0882 | -0.4293 | -0.1848 |
| H(28) | 0.6433 | 0.2663 | -0.3766 | -0.1848 |
| H(29) | 0.1901 | 0.0826 | 0.0955 | 3.8410 |
| H(30) | 0.1634 | 0.2533 | 0.1062 | 3.8410 |
| H(31) | 0.2361 | 0.4949 | -0.0318 | 2.3357 |
| H(32) | 0.2686 | 0.3421 | -0.0500 | 2.3357 |
| H(33) | 0.1377 | 0.1611 | -0.0870 | 3.1204 |
| H(34) | 0.1824 | 0.2884 | -0.1730 | 0.8438 |

付記 2-9 Crystal data and experimental details.

| | |
|---------------------------------------|---|
| 化合物 | (BEDT-ATD) ₂ ·BF ₄ ⁻ ·(THF) at 90K |
| Formula | C ₅₂ H ₃₆ ON ₄ S ₁₈ BF ₄ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | Pa |
| a | 27.67(1) Å |
| b | 7.601(1) Å |
| c | 13.342(3) Å |
| β | 102.05(3) ° |
| V | 2744 Å ³ |
| Z | 2 |
| Radiation | MoKα (λ=0.71070Å) |
| μ(MoKα) | 7.66 cm ⁻¹ |
| 2θmax | 51.6 ° |
| No. of Observations(I>3σ(I)) | 3525 |
| No. of Variables | 722 |
| R, R _w | 0.080, 0.085 |
| Goodness of Fit Indicator | 2.25 |
| Max. and Min. peak in Final Diff. Map | 0.54 e ⁻ /Å ³ , -0.97 e ⁻ /Å ³ |

付記 2-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂·BF₄·(THF) at 90K

| atom | x | y | z | B(eq) |
|--------|------------|------------|-----------|---------|
| S(11) | 0.1575(9) | -0.0723(4) | 0.122(2) | 2.90(8) |
| S(12) | 0.2893(10) | 0.0687(4) | 0.028(2) | 2.58(7) |
| S(13) | 0.3237(10) | 0.2234(4) | -0.147(2) | 3.22(8) |
| S(14) | 0.4360(10) | 0.2861(4) | 0.038(2) | 2.81(7) |
| S(15) | 0.3793(9) | 0.1348(4) | 0.180(2) | 2.51(7) |
| S(16) | 0.2207(10) | 0.2039(4) | 0.570(2) | 2.56(7) |
| S(17) | 0.1638(10) | 0.3688(4) | 0.710(2) | 2.85(7) |
| S(18) | 0.0619(10) | 0.2821(4) | 0.506(2) | 2.84(7) |
| S(19) | 0.1369(10) | 0.1341(4) | 0.405(2) | 2.66(7) |
| S(21) | 0.9283(10) | 0.5826(4) | 0.574(2) | 3.04(8) |
| S(22) | 0.7993(10) | 0.4002(4) | 0.662(2) | 2.57(7) |
| S(23) | 0.7671(9) | 0.2535(5) | 0.839(2) | 3.19(8) |
| S(24) | 0.6563(10) | 0.1562(4) | 0.659(2) | 2.83(7) |
| S(25) | 0.7097(10) | 0.3201(4) | 0.511(2) | 2.55(7) |
| S(26) | 0.8691(10) | 0.3393(4) | 0.115(2) | 2.57(7) |
| S(27) | 0.9277(10) | 0.1981(4) | -0.026(2) | 2.83(7) |
| S(28) | 1.0283(10) | 0.2580(4) | 0.185(2) | 2.86(7) |
| S(29) | 0.9522(10) | 0.4021(4) | 0.286(2) | 2.66(7) |
| F(1) | 0.5983(10) | 0.286(1) | 0.874(2) | 5.1(2) |
| F(2) | 0.536(1) | 0.219(2) | 0.948(2) | 9.2(4) |
| F(3) | 0.520(1) | 0.333(2) | 0.785(2) | 8.3(4) |
| F(4) | 0.552(1) | 0.054(1) | 0.817(2) | 10.1(4) |
| O(1) | 0.586(1) | 0.259(1) | 0.449(2) | 3.7(2) |
| N(11) | 0.215(1) | -0.057(1) | 0.115(2) | 3.1(2) |
| N(12) | 0.164(1) | -0.022(1) | 0.245(2) | 2.9(2) |
| N(21) | 0.871(1) | 0.548(1) | 0.583(2) | 2.8(2) |
| N(22) | 0.924(1) | 0.546(1) | 0.452(2) | 3.1(2) |
| C(31) | 0.537(1) | 0.223(2) | 0.448(2) | 3.6(3) |
| C(32) | 0.513(1) | 0.147(2) | 0.343(2) | 3.6(3) |
| C(33) | 0.547(1) | 0.220(2) | 0.271(3) | 4.2(4) |
| C(34) | 0.586(1) | 0.325(2) | 0.346(2) | 4.4(4) |
| C(101) | 0.240(1) | -0.026(1) | 0.206(2) | 2.6(2) |

付記 2-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-BF₄·(THF) at 90K (続き)

| | | | | |
|--------|----------|-----------|-----------|--------|
| C(102) | 0.293(1) | 0.010(1) | 0.231(2) | 2.4(2) |
| C(103) | 0.318(1) | 0.062(2) | 0.158(2) | 2.9(2) |
| C(104) | 0.315(1) | -0.002(2) | 0.344(2) | 2.5(2) |
| C(105) | 0.364(1) | -0.033(1) | 0.374(2) | 2.5(2) |
| C(106) | 0.389(1) | -0.038(2) | 0.481(2) | 2.5(2) |
| C(107) | 0.440(1) | -0.074(2) | 0.516(3) | 3.0(3) |
| C(108) | 0.461(1) | -0.076(2) | 0.620(2) | 3.1(3) |
| C(109) | 0.432(1) | -0.054(1) | 0.689(2) | 2.9(3) |
| C(110) | 0.382(1) | -0.033(2) | 0.664(2) | 3.1(3) |
| C(111) | 0.359(1) | -0.020(2) | 0.555(2) | 2.5(2) |
| C(112) | 0.309(1) | 0.011(2) | 0.527(2) | 2.6(2) |
| C(113) | 0.285(1) | 0.025(2) | 0.419(2) | 2.5(2) |
| C(114) | 0.231(1) | 0.052(1) | 0.390(2) | 2.2(2) |
| C(115) | 0.201(1) | 0.121(1) | 0.446(2) | 2.5(2) |
| C(116) | 0.211(1) | 0.002(1) | 0.285(2) | 2.6(2) |
| C(117) | 0.338(1) | 0.172(2) | -0.013(2) | 3.0(2) |
| C(118) | 0.380(1) | 0.204(1) | 0.054(2) | 2.6(2) |
| C(119) | 0.376(1) | 0.362(2) | -0.154(2) | 3.2(3) |
| C(120) | 0.425(1) | 0.279(2) | -0.100(2) | 3.8(2) |
| C(121) | 0.163(1) | 0.273(1) | 0.590(2) | 2.4(2) |
| C(122) | 0.125(1) | 0.244(2) | 0.514(2) | 2.7(2) |
| C(123) | 0.098(1) | 0.355(2) | 0.711(2) | 3.0(2) |
| C(124) | 0.066(1) | 0.431(2) | 0.615(2) | 2.9(3) |
| C(201) | 0.845(1) | 0.512(1) | 0.481(2) | 2.4(2) |
| C(202) | 0.795(1) | 0.463(1) | 0.456(2) | 2.4(2) |
| C(203) | 0.772(1) | 0.401(1) | 0.535(2) | 2.2(2) |
| C(204) | 0.772(1) | 0.482(1) | 0.347(2) | 2.3(2) |
| C(205) | 0.721(1) | 0.502(2) | 0.311(2) | 2.6(2) |
| C(206) | 0.700(1) | 0.528(1) | 0.208(2) | 2.4(2) |
| C(207) | 0.649(1) | 0.546(2) | 0.173(2) | 2.8(2) |
| C(208) | 0.628(1) | 0.574(2) | 0.070(2) | 2.9(3) |
| C(209) | 0.658(1) | 0.587(2) | 0.002(2) | 3.2(3) |
| C(210) | 0.707(1) | 0.568(2) | 0.029(2) | 3.0(2) |
| C(211) | 0.730(1) | 0.543(1) | 0.135(2) | 2.3(2) |

付記 2-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂-BF₄·(THF) at 90K (続き)

| | | | | |
|--------|----------|----------|-----------|--------|
| C(212) | 0.782(1) | 0.519(2) | 0.171(2) | 2.3(2) |
| C(213) | 0.804(1) | 0.487(1) | 0.272(2) | 2.2(2) |
| C(214) | 0.856(1) | 0.466(1) | 0.303(2) | 2.4(2) |
| C(215) | 0.887(1) | 0.414(1) | 0.240(2) | 2.4(2) |
| C(216) | 0.877(1) | 0.514(1) | 0.412(2) | 2.3(2) |
| C(217) | 0.753(1) | 0.288(2) | 0.707(2) | 3.0(2) |
| C(218) | 0.712(1) | 0.246(1) | 0.638(2) | 2.6(2) |
| C(219) | 0.705(1) | 0.216(2) | 0.862(2) | 3.1(3) |
| C(220) | 0.679(1) | 0.074(2) | 0.792(2) | 3.6(3) |
| C(221) | 0.928(1) | 0.274(1) | 0.098(2) | 2.5(2) |
| C(222) | 0.964(1) | 0.299(2) | 0.176(2) | 2.7(2) |
| C(223) | 0.994(1) | 0.215(2) | -0.024(2) | 3.4(2) |
| C(224) | 1.025(1) | 0.123(2) | 0.069(2) | 3.3(3) |
| B(1) | 0.552(1) | 0.214(3) | 0.854(3) | 6.0(4) |
| H(105) | 0.3873 | -0.0434 | 0.3326 | 2.8026 |
| H(107) | 0.4609 | -0.0986 | 0.4705 | 3.4655 |
| H(108) | 0.4979 | -0.0901 | 0.6501 | 3.0857 |
| H(109) | 0.4483 | -0.0632 | 0.7675 | 3.0662 |
| H(110) | 0.3647 | -0.0161 | 0.7242 | 3.0959 |
| H(111) | 0.2913 | 0.0212 | 0.5846 | 2.4444 |
| H(205) | 0.7021 | 0.5020 | 0.3679 | 2.5790 |
| H(207) | 0.6290 | 0.5440 | 0.2272 | 2.6240 |
| H(208) | 0.5942 | 0.5815 | 0.0545 | 2.9185 |
| H(209) | 0.6458 | 0.6033 | -0.0625 | 3.4001 |
| H(210) | 0.7286 | 0.5624 | -0.0147 | 3.2178 |
| H(212) | 0.8032 | 0.5277 | 0.1269 | 2.2051 |
| H(311) | 0.5370 | 0.1348 | 0.5091 | 4.0237 |
| H(312) | 0.5220 | 0.3240 | 0.4715 | 4.0237 |
| H(321) | 0.5139 | 0.0214 | 0.3508 | 3.2377 |
| H(322) | 0.4813 | 0.1887 | 0.3291 | 3.2377 |
| H(331) | 0.5640 | 0.1273 | 0.2450 | 4.2870 |
| H(332) | 0.5312 | 0.2939 | 0.2228 | 4.2870 |
| H(341) | 0.5803 | 0.4497 | 0.3504 | 4.7185 |
| H(342) | 0.6206 | 0.3136 | 0.3388 | 4.7185 |

付記 2-10 Positional parameters and B(eq) for (BEDT-ATD)₂·BF₄·(THF) at 90K (続き)

| | | | | |
|---------|--------|---------|---------|--------|
| H(1191) | 0.3786 | 0.3835 | -0.2189 | 3.4628 |
| H(1192) | 0.3737 | 0.4764 | -0.1180 | 3.4628 |
| H(1201) | 0.4526 | 0.3398 | -0.1143 | 4.4268 |
| H(1202) | 0.4257 | 0.1609 | -0.1139 | 4.4268 |
| H(1231) | 0.0903 | 0.2332 | 0.7228 | 2.9141 |
| H(1232) | 0.0931 | 0.4141 | 0.7776 | 2.9141 |
| H(1241) | 0.0841 | 0.5404 | 0.6082 | 2.8168 |
| H(1242) | 0.0366 | 0.4607 | 0.6343 | 2.8168 |
| H(2191) | 0.7111 | 0.1802 | 0.9430 | 3.3514 |
| H(2192) | 0.6892 | 0.3216 | 0.8624 | 3.3514 |
| H(2201) | 0.6549 | 0.0169 | 0.8234 | 4.1087 |
| H(2202) | 0.7049 | -0.0262 | 0.7939 | 4.1087 |
| H(2231) | 1.0014 | 0.1626 | -0.0775 | 4.5083 |
| H(2232) | 1.0042 | 0.3343 | -0.0137 | 4.5083 |
| H(2241) | 1.0613 | 0.1058 | 0.0647 | 3.9314 |
| H(2242) | 1.0156 | 0.0058 | 0.0859 | 3.9314 |

謝辞

本研究は分子科学研究所において行われたものであります。本研究を推進するにあたって御指導頂いた分子科学研究所 薬師久彌教授に深く謝意を表します。

分子科学研究所 山下敬郎教授（現東京工業大学）ならびに武漢大学 秦金貴教授にはサンプルの提供を通して御指導御鞭撻を頂きました。ここに深く謝意を表します。

元素分析を測定して頂いた分子科学研究所 野村幸代女史に謝辞を申し上げます。

X線結晶構造解析において御指導頂いた分子科学研究所 戸村正章博士、中野千賀子博士に謝辞を申し上げます。

低温測定において多大なる御協力を頂いた分子科学研究所 分子物質開発研究センターの加藤清則氏、高山敬史氏、酒井雅弘氏に感謝の意を表します。

さらに、数々の有益な議論をしてくださった分子科学研究所の鹿野田一司助教授（現東京大学）、中村敏和助教授、中澤康浩博士（現大阪大学）、今枝健一博士（現豊橋技術科学大学）、長谷川真史博士、井口眞博士（現山口東京理科大）、山本薫博士、董健博士（現Binghamton 大学）そしてこれまでの薬師研究室のメンバーに謝辞を申し上げます。

分子科学研究所技術課課長 酒井楠雄氏を始めとする分子研各センターの技術課スタッフに感謝致します。

物性化学部門の秘書である中村信子博士、阿部信子さん、岩月貴子さん、幡野香代子さん、磯貝美穂さん、そして技術課秘書の皆さんに深く感謝致します。

最後に、今まで支えてくださった両親の売市高光・郁子両氏に心から感謝致します。