

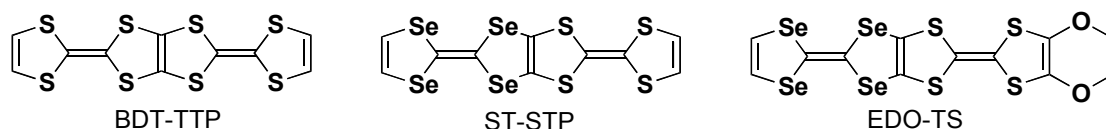
## 2C20

### エチレンジオキシ基で置換されたジセレナジチアペンタレン(STP)系 導体の構造と伝導性

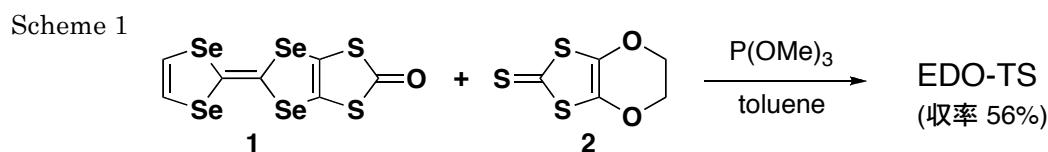
(愛媛大院理工)

渡邊 正樹, 中村 健一, 白旗 崇, 宮本 久一○御崎 洋二

【序】当研究室では、二分子の TTF が融合した BDT-TTP とその誘導体を用いた数多くの分子性導体が低温まで金属的挙動を示すことを明らかにしている[1]。最近、片側の TTF 部位を TSF に置き換えた ST-STP の合成に成功し、それを用いた分子性導体が分子内で電荷が不均化した電子状態をとる可能性が見出されている[2]。今回、ST-STP 誘導体の一つとしてエチレンジオキシ基を有する EDO-TS を合成し、そのラジカルカチオン塩の構造と伝導性について報告する。



【結果と考察】EDO-TS の合成は Scheme 1 に示すように、TSF が融合した 1,3-ジチオール-2-オン(1)とエチレンジオキシ置換 1,3-ジチオール-2-チオン(2)を亜リン酸トリメチルによりクロスカップリングさせることにより得られた(収率 56%)。EDO-TS の電気化学的性質を CV 法により検討したところ、0.01, 0.30, 0.53, 0.71 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, in PhCN, 25 °C)に 4 対の酸化還元波が観測された。EDO-TS の  $E_1$  値は BDT-TTP (0.00 V), ST-STP (0.00 V) とほぼ同じである。一方、 $E_2$  値は ST-STP (0.30 V) と同じであるが、BDT-TTP (0.22 V) よりも 0.8 V 高い。これらの結果は、EDO-TS においては最初の酸化により生じた正電荷は主に EDO-TTF 部位に分布し、二段階目の酸化は TSF 部位が主に寄与していることを示唆している。その結果、ジカチオンにおける分子内クーロン反発の目安となる  $E_2-E_1$  値(0.29 V)は BDT-TTP (0.23 V) よりもかなり大きくなることが明らかとなった。



EDO-TS をドナーとして用いた分子性導体の作製について検討したところ、 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  とのラジカルカチオン塩の単結晶が得られた。Table 1 に結晶学データを示す。ドナーとアニオンの比はいずれも 2:1 であり、 $\text{AsF}_6^-$  および  $\text{SbF}_6^-$  塩は結晶育成に用いた THF が取り込まれていた。図 1 に  $(\text{EDO-TS})_2\text{PF}_6$  の分子配列を示す。ドナー分子は  $\beta$  型配列をとっており、 $a$  軸に沿って head-to-tail 型で積層している。構造解析の結果を基に、ドナー分子の HOMO の重なり積分を拡張ヒュッケル法により計算したところ、カラム内ではわずかに二量化していることが示唆された。一方、もっとも大きなカラム間の重なり積分は積層内の重なり程度の 1/3 程度であった。この結果を基にバンド計算を行ったところ、この塩は二次元金属に特有な閉じたフェルミ面をもつことが示唆された。また、得られた  $(\text{EDO-TS})_2\text{PF}_6$  の

Table 1. EDO-TS 導体の結晶学データ

Material	(EDO-TS) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	(EDO-TS) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(EDO-TS) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub> (THF) <sub>x</sub>	(EDO-TS) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub> (THF) <sub>x</sub>
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1 (#2)	P-1 (#2)	C2/c (#15)	C2/c (#15)
<i>a</i> / Å	7.790(1)	7.7516(10)	43.85(4)	44.65(4)
<i>b</i> / Å	17.474(3)	17.149(3)	10.811(9)	10.801(8)
<i>c</i> / Å	7.218(2)	7.217(2)	7.980(6)	7.986(6)
$\alpha$ / °	106.36(2)	106.31(2)	90.000	90.000
$\beta$ / °	96.57(2)	96.55(2)	90.903(17)	90.782(14)
$\gamma$ / °	101.64(1)	101.39(2)	90.000	90.000
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	907.8(3)	887.9(3)	3782(5)	3851(5)
<i>Z</i>	1	1	4	4
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0590	0.0526	0.1455	0.1053

単結晶における電気抵抗の温度依存性を四端子法で測定したところ、室温伝導度は 1200 S cm<sup>-1</sup> と高い値を示し、100 K 付近まで金属的挙動を示した(図 3)。100 K 以下では緩やかに抵抗が増加し、50 K 付近で急激な抵抗の増加が見られた。この転移によって低温での結晶構造の変化や、結晶構造内での電荷の不均化が起こっている可能性が示唆される。一方、ClO<sub>4</sub> 塩も室温で 720 S cm<sup>-1</sup> と高い値を示し、180 K 付近まで金属的挙動を示した。結晶の質が悪く、低温部での抵抗測定にはまだ成功していない。

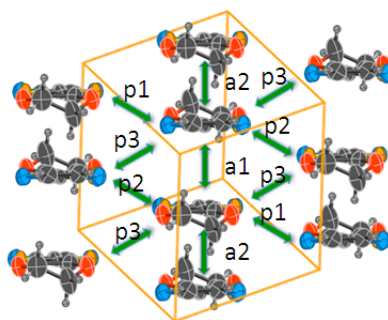


図 1. (EDO-TS)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のドナー分子配列。重なり積分値 : a1 = 29.2, a2 = 25.6, p1 = 0.6, p2 = 1.0, p3 = -9.8 × 10<sup>-3</sup>

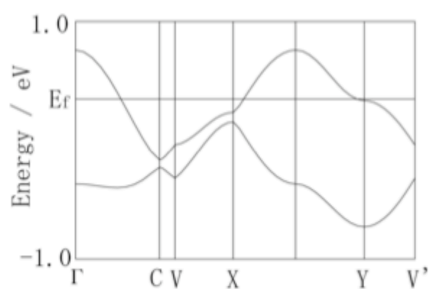


図 2. (EDO-TS)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド分散とフェルミ面。

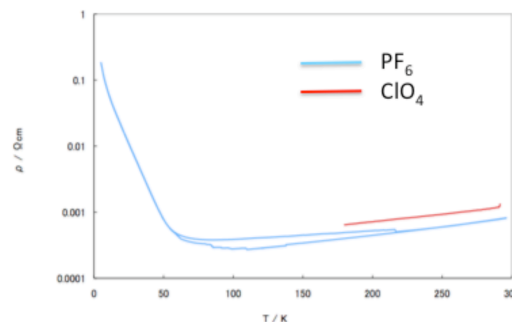


図 3. (EDO-TS)<sub>2</sub>X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) の伝導挙動。

(EDO-TS)<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>(THF)<sub>x</sub> (M = As, Sb) は PF<sub>6</sub> 塩と異なり κ 型分子配列を有することがわかった(図 4)。(EDO-TS)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>(THF)<sub>x</sub> の単結晶試料における伝導度測定を行った。結晶が小さく面間で四端子をつけて測定したため室温伝導度は 3.7 × 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> と低い値を示したものの 5 K まで金属的挙動を示した。詳細については当日報告する。

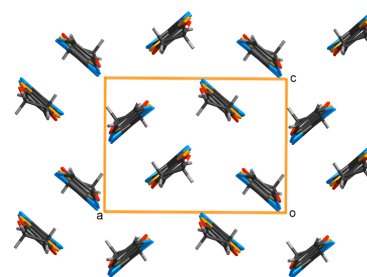


図 4. (EDO-TS)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>(THF)<sub>x</sub> のドナー分子配列。

【文献】1) Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. 2) M. Ashizawa et al., *Chem. Lett.* 投稿中。