

## 2C02

### セレン原子導入型カテコール縮環 TTF 誘導体を基盤とした 新規有機伝導体の合成と構造、物性

(東大物性研<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>、総合科学研究機構<sup>3</sup>、KEK 物構研 PF/CMRC<sup>4</sup>、分子研<sup>5</sup>) 上田 顕<sup>1</sup>、加茂博道<sup>1</sup>、磯野貴之<sup>1</sup>、高橋一志<sup>2</sup>、中尾朗子<sup>3</sup>、熊井玲児<sup>4</sup>、小林賢介<sup>4</sup>、中尾裕則<sup>4</sup>、村上洋一<sup>4</sup>、売市幹大<sup>5</sup>、山本 薫<sup>5</sup>、森 初果<sup>1</sup>

### Synthesis, Structures, and Physical Properties of Novel Organic Conductors based on Selenium Analogues of Catechol-fused TTF Derivatives

(The University of Tokyo<sup>1</sup>, Kobe University<sup>2</sup>, CROSS<sup>3</sup>, KEK<sup>4</sup>, Institute for Molecular Science<sup>5</sup>) Akira Ueda<sup>1</sup>, Hiromichi Kamo<sup>1</sup>, Takayuki Isono<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>2</sup>, Akiko Nakao<sup>3</sup>, Reiji Kumai<sup>4</sup>, Kensuke Kobayashi<sup>4</sup>, Youichi Murakami<sup>4</sup>, Mikio Uruichi<sup>5</sup>, Kaoru Yamamoto<sup>5</sup>, Hatsumi Mori<sup>1</sup>

【序】新規な分子構造・ $\pi$ 電子構造を有する電子ドナー・アクセプター分子の設計・合成は、伝導性をはじめとする物性開拓研究の根幹を成しており、また、近年盛んに研究が行われている次世代電子材料の開発の観点からもその重要性がますます高まっている。我々は、有機伝導体結晶中における非共有結合性分子間相互作用の活用による分子配列や電子構造の制御および新物性・新現象の開拓を目的として、TTF (テトラチアフルバレン)

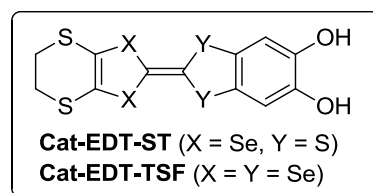
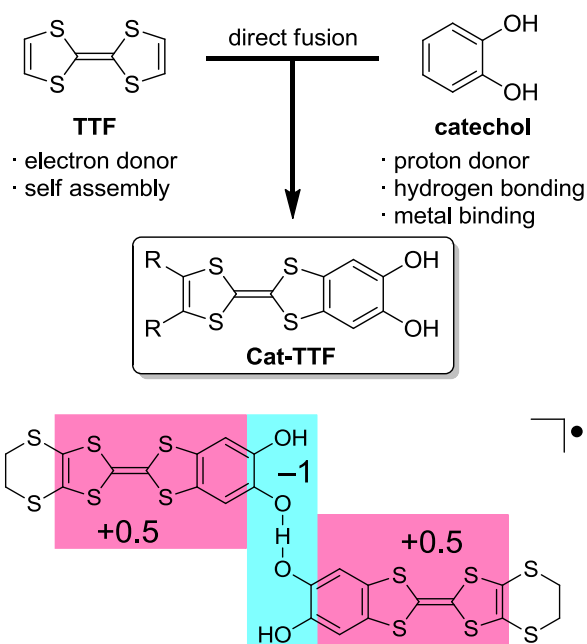
に種々の化学修飾を施した電子ドナー分子を設計・合成し、それらを用いた有機伝導体の構造・物性に関する研究を行っている。

[1] 最近、プロトンドナー性、水素結合能および金属配位能を有するカテコールを TTF に直接縮環させた新規電子ドナー分子 **Cat-TTF** (右図) の合成に成功した。[1c] 塩基存在下でエチレンジチオ体 **Cat-EDT-TTF**

( $R = -S(CH_2)_2S-$ ) の電解酸化を行ったところ、+0.5 価の 2 個のドナー分子が  $[O \cdots H \cdots O]^{-1}$  型の水素結合で連結された特異なダイマー型ユニット構造 (右図) を基盤とした純有機単成分伝導体  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  が得られた。結晶中でドナーは  $\kappa$ -型に配列して

おり、単一成分の純有機物としては非常に高い電気伝導性 ( $\sigma_{rt} = 3.5 \text{ S/cm}$ ) を示した。

これらの知見を基に今回、**Cat-EDT-TTF** の 2 個または 4 個の硫黄原子をセレン原子に置換した電子ドナー分子 **Cat-EDT-ST**, **Cat-EDT-TSF** (右図) およびこれらを用いた有機伝導体を合成し、その構造、物性を調査した。



【結果と考察】合成した **Cat-EDT-ST**, **Cat-EDT-TSF** のサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、第一酸化電位は母体 **Cat-EDT-TTF** と比較してそれぞれ 0.07 V, 0.09 V 高電位側にシフトしており、セレン原子の増加に従い電子ドナー性が低下していることが分かった。続いて、まずセレン原子を二個有する **Cat-EDT-ST** に対して、母体 **Cat-EDT-TTF** と同様に塩基存在下で電解酸化を行った。その結果、興味深いことに、TTF 体とほぼ同形構造の純有機単成分伝導体結晶  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$  が得られた。すなわち、

$[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$  型の強い水素結合 ( $\text{O}\cdots\text{O}$  距離: ca. 2.5 Å) で連結された +0.5 価のドナー分子が  $\pi$  型の

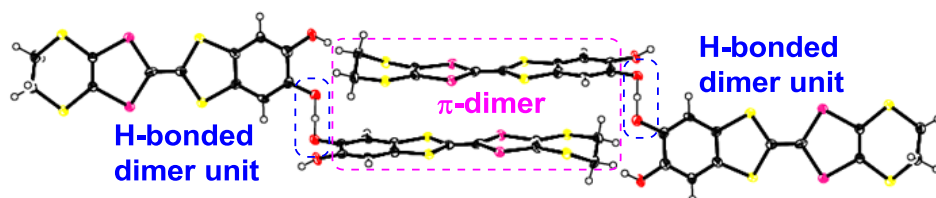


図1  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ における水素結合ダイマーと  $\pi$ ダイマー

のダイマーを形成し (図1)、全体として  $\kappa$ -型のドナー配列を有していることが分かった (図2)。バンド計算の結果、重なり積分およびバンド幅は TTF 体に比べて2~3倍程度大きくなっていました。また、室温常圧下での電気伝導度は 19 S/cm であり、TTF 体に比べて5倍程度伝導性が向上していることが分かった。さらに、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$  に 1~2 GPa の圧力を印加することで、室温伝導度の大幅な向上および 150 K 付近までの金属的挙動が観測された。これは TTF 体が加圧下においても依然半導体的挙動を示すことと対照的である。このような低圧力下で金属的挙動を示す純有機単成分伝導体は大変珍しい。以上の結果は、この系においてセレン原子の導入が分子間相互作用および伝導性の向上に効果的であることを示している。

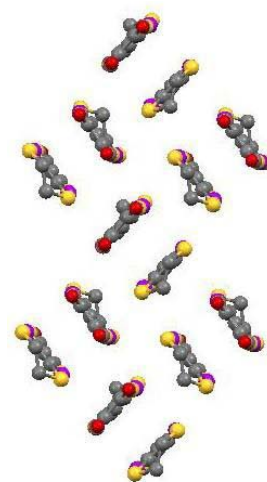


図2  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ におけるドナー配列

そこで最近我々は、セレン原子を4個含む **Cat-EDT-TSF** を用いた純有機単成分伝導体の作成に取り組んでいる。TTF 体や STF 体と同様の条件下で電解酸化を行ったが、上記のような単成分伝導体は現在のところ得られていない。ごく最近、過塩素酸アニオンとの電荷移動塩が得られ、予備的な X 線構造解析の結果、 $\kappa$ -型のドナー配列 (図3) を有していることが示唆された。現在、良質な単結晶の作成および詳細な構造解析、物性測定を検討している。

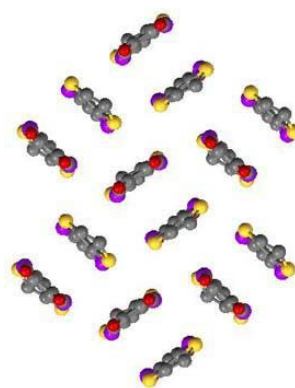


図3 **Cat-EDT-TSF** の過塩素酸塩におけるドナー配列

#### 【参考文献】

- [1] (a) Kimura, S.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2004**, 2454. (b) Ichikawa, S.; Mori, H. et al. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10130. (c) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron. Lett.* **2012**, *53*, 4385. (d) Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8673.