

新規 π 縮小型TTP系ドナーの合成と性質

¹愛媛大院理工, ²愛媛大RU:PGeS, ³愛媛大RU:OSC,

⁴愛媛大RU:超高压材料科学研究ユニット, ⁵兵庫県立大院・物質理

○白旗 崇^{1,2,3}, モハマド サフワン ビン アリアス¹, 木下 直哉¹, 古田 圭介¹, 山本 貴^{1,3,4},
内藤 俊雄^{1,3}, 山田 順一⁵, 御崎 洋二^{1,2,3}

Synthesis of New TTP Derivatives with Reduced π -System: Structures and Properties of Their Cation Radical Salts

○Takashi Shirahata^{1,2,3}, Mohamad Safuwan bin Alias¹, Naoya Kinoshita¹, Keisuke Furuta¹,
Takashi Yamamoto^{1,3,4}, Toshio Naito^{1,3}, Jun-ichi Yamada⁵, Yohji Misaki^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan

² Research Unit for Power Generation and Storage Materials, Ehime University, Japan

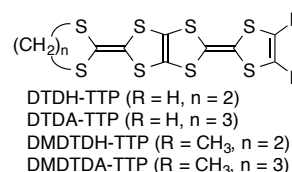
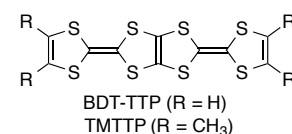
³ Research Unit for Development of Organic Superconductors, Ehime University, Japan

⁴ Research Unit for Materials Science under Ultra-high Pressure, Ehime University, Japan

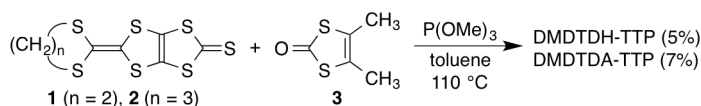
⁵ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 The new donors with reduced π -system DMDTDH-TTP and DMDTDA-TTP were successfully synthesized. (DMDTDA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆, and SbF₆) crystallize in triclinic space group *P* $\bar{1}$. DMDTDA-TTP molecules form head-to-tail dimer. The β -type molecular array is constructed on the *ab* plane. A tight binding band calculation demonstrated that the energy band branches are divided by a mid-gap due to strong dimerization. The room temperature conductivities are 7.6 S cm⁻¹ for the PF₆ salt, 2.2 S cm⁻¹ for the AsF₆ salt, and 4.0 S cm⁻¹ for the SbF₆ salt. The salts showed temperature independent resistivity down to around 150 K and the resistivity gradually increases from 150 to 10 K with small activation energy.

【序】 2つのTTPが融合したBDT-TTPを成分とする分子性導体はほぼ均一な積層構造を持つ β 型の分子配列をとり、低温まで金属状態を保持することが知られている [1]。この金属状態を不安定化させ、超伝導体を探索するためにはバンド幅 (*W*) を狭くする、またはオンサイトクーロン反発 (*U*) を大きくする必要がある。我々はこれまでにバンド幅 (*W*) を狭くするために、BDT-TTP の両末端にアルキル基を導入したTTP系ドナー分子に着目し、それらを成分とする分子性導体の構造と物性に関する研究を行ってきた [2,3]。この研究結果から、アルキル基の立体障害に起因してバンド幅 (*W*) がわずかに減少することを明らかにしているが、新規超伝導体の発見には至っていない。一方、山田、西川らは π 系を縮小させることでオンサイトクーロン反発 (*U*) を増大させて、新たな超伝導体を見いだしている [4,5]。そこで今回我々は、 π 系を縮小したTTP系ドナーDTDH-TTP および DTDA-TTP に着目し [6,7]、これらのドナー分子にメチル基を導入した新規 π 縮小型TTP系ドナーDMDTDH-TTP および DMDTDA-TTP を合成し、ラジカルカチオン塩の構造と物性について検討したので報告する。



【実験】 合成は Scheme 1 にしたがって行い、チオン体 **1**, **2** と 4,5-ジメチル-1,3-ジチオール-2-オン (**3**) を用いる



Scheme 1. Synthesis of new donors.

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 DMDDTDH-TTP および DMDDTDA-TTP をそれぞれ 5%, 7%の収率で得た。電解酸化法によりラジカルカチオン塩の作製を検討し、(DMDDTDA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆) を黒色針状結晶として得た。これらの結晶を用いて結晶構造解析と電気伝導度の測定を行った。

【結果・考察】 (DMDDTDA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆) は互いに同型であり、三斜晶系 $P\bar{1}$ に属する。Fig. 1 に SbF₆ 塩の結晶構造を示す。ドナー分子は一分子独立で一般位置に存在する。一方、SbF₆ アニオンの Sb 原子は対称心上に位置している。よって、この塩の組成は D:A = 2:1 である。ドナー分子は head-to-tail 様式で *b* 軸方向に積層してカラムを形成している。このカラムが *a* 軸方向に配列し、*ab* 面に β 型の二次元ドナー層を形成している。X 線結晶構造解析の結果に基づいて DMDDTDA-TTP 分子の HOMO を計算したところ、TTF 骨格側に HOMO が大きく偏っていることがわかった。HOMO の重なり積分値を計算すると、TTF 骨格が ring-over-bond 様式で有効に重なっている *b*2 が 23.7×10^{-3} と比較的大きな重なり積分値を示したが、TTF 骨格のジチオール環が 1 つしか重なっていない *b*1 は 14.5×10^{-3} と *b*2 よりも小さな値を示した。これらの値に基づいて二量化の度合い $\Delta S/\langle S \rangle$ を見積ると 0.45 となり、この値は BDT-TTP 塩に比べて 2 桁大きな値となっている。よって、BDT-TTP 系導体よりも二量化が強くなっていることがわかる。

Fig. 2 に SbF₆ 塩のバンド構造と Fermi 面を示す。強い二量化のため、バンドは大きく分裂し 0.05 eV のギャップが生じている。Fermi 面は湾曲しており、擬一次元的な電子系であると考えられる。(DMDDTDA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆) の抵抗率はいずれも室温から 150 K まではほとんど温度に依存しないが、低温では半導体的に振る舞う (Fig. 3)。当日は圧力下での伝導性も報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024301 (2009). [2] 白旗 崇 他, 第7回分子科学討論会, 1B03 (2013). [3] 片山 翔伍 他, 第9回分子科学討論会, 2P046 (2015). [4] J.-i. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4174 (2001). [5] H. Nishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 730 (2002). [6] J.-i. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.* 2517 (1996). [7] J.-i. Yamada *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 53 (1997).

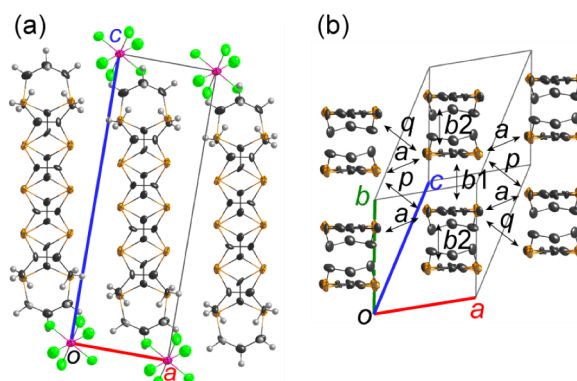


Fig. 1. Molecular packing of (DMDDTDA-TTP)₂SbF₆ viewed (a) along the *b* axis and (b) along the molecular long axis. Crystal data: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.5313(7)$, $b = 7.6095(8)$, $c = 18.8267(16)$ Å, $\alpha = 88.179(7)$, $\beta = 90.207(8)$, $\gamma = 74.954(10)^\circ$, $V = 903.08(16)$ Å³, $R1 = 0.0902$, $wR2 = 0.1841$, $GOF = 0.956$. Calculated overlap integrals: $b1 = 14.5$, $b2 = 23.7$, $a = 2.76$, $p = 5.75$, $q = 5.57 \times 10^{-3}$. The degree of dimerization is estimated by $\Delta S/\langle S \rangle = \frac{|b2| - |b1|}{(|b1| + |b2|)/2}$ to be 0.45.

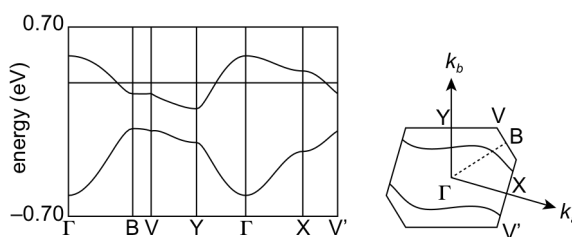


Fig. 2. Calculated energy band dispersion (left) and Fermi surfaces (right) of (DMDDTDA-TTP)₂SbF₆.

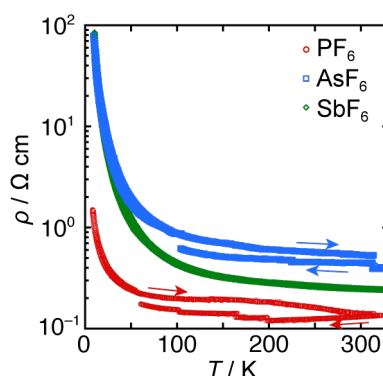


Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity of (DMDDTDA-TTP)₂X₆. (X = PF₆, AsF₆, and SbF₆).