

分子内電荷秩序状態を目指した新規ST-STP系導体の合成、構造と物性

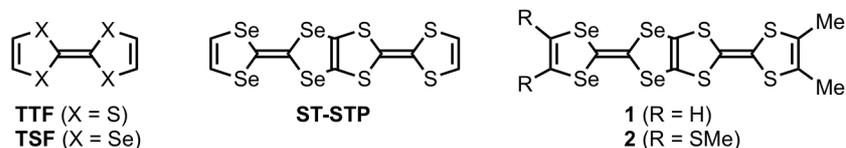
¹愛媛大院理工, ²愛媛大RU:PGeS, RU:OSC○木下直哉¹, 白旗崇^{1,2}, 御崎洋二^{1,2}

Synthesis, structures, and physical properties of molecular conductors based on new ST-STP donors aiming at intramolecular charge-order state.

○Naoya Kinoshita¹, Takashi Shirahata^{1,2}, Yohji Misaki^{1,2}¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan²Research Unit for Power Generation and Storage Materials, and Research Unit for Development of Organic Superconductors, Ehime University, Japan

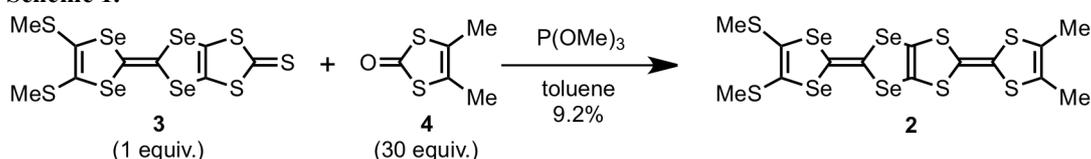
【Abstract】 We have been interested in correlation between physical properties of molecular conductors and intramolecular charge disproportionation of donor molecule in radical cation salts, and have developed various donor molecules. (ST-STP)ReO₄, where ST-STP is a bis-fused donor composed of TTF and TSF, exhibited semiconductive behavior with low conductivity. A positive charge in the ST-STP molecule is localized in the more powerful electron-donating TTF moiety. On the other hand, the salts of ST-STP and its derivative **1** with donor : anion ratio of 2 : 1 exhibited metallic behavior. Remarkable disproportionation of positive charges in the molecule was not observed. In this investigation, we synthesized a new donor **2**, on which electron-withdrawing methylthio groups were introduced to the TSF skeleton of **1**, in order to achieve intramolecular charge disproportionation. Also, the structural and physical properties of (2)₄X (X = PF₆ and AsF₆) are discussed.

【序】我々は、ラジカルカチオン塩における分子内の電荷の不均化と物性との相関に興味を持ち、様々なドナー分子を合成してきた。TTF と TSF が縮合した構造を持つ ST-STP を用いた(ST-STP)ReO₄は低伝導性の半導体であり、ST-STP 分子内の正電荷はより強いドナー性の TTF 骨格側に偏っている[1]。一方、ST-STP やその誘導体 **1** を用いたドナー : アニオン比が 2 : 1 の塩はいずれも金属的な伝導挙動を示し、明確な分子内の正電荷の不均化は観測できていない[2]。本研究では、分子内の電荷の不均化を観測する為、**1** の TSF 骨格側に電子求引性のメチルチオ基を導入した新規ドナー**2** の合成と、(2)₄X (X = PF₆, AsF₆)の結晶構造と物性について議論する。



【実験方法】 Scheme 1 に従って **2** の合成を行った後、電解酸化法により PF₆, AsF₆ を対アニオンとする単結晶を得た。これらの結晶について単結晶 X 線構造解析、および電気伝導度の測定を行った。

Scheme 1.



【結果・考察】 X線構造解析の結果、これらの塩は組成式 $(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$)で表され、互いに同型の κ 型分子配列をとることが分かった(Fig. 1a)。ドナー分子は二分子独立であり、ドナー分子 A (赤色) と B (青色) がそれぞれ A-A, B-B の二種類の二量体を形成している。この二量体はいずれも head-to-tail 型で、分子長軸方向に大きく重なっている(Fig. 1b)。ドナー分子 B は分子全体がほぼ平面構造であるのに対して、ドナー分子 A は TSF 骨格側が大きく屈曲した構造である。TTF, TSF 骨格は中性状態では屈曲構造となり、酸化状態では平面構造となることが知られている。従って、 $(2)_4\text{PF}_6$ のドナー分子 A 内の正電荷は TTF 骨格側に偏っている可能性が示唆される。拡張ヒュッケル法に基づいてバンド計算を行ったところ、二量体内の重なり積分値($b1, b2$)が 18.2, 17.7×10^{-3} と大きな値を示した。さらに二量体間の重なり積分値($a1, a2, c1, c2, p, q$)にも比較的大きな値が見られ、これらの重なり積分値の値を反映して二次元的なフェルミ面が導かれた。

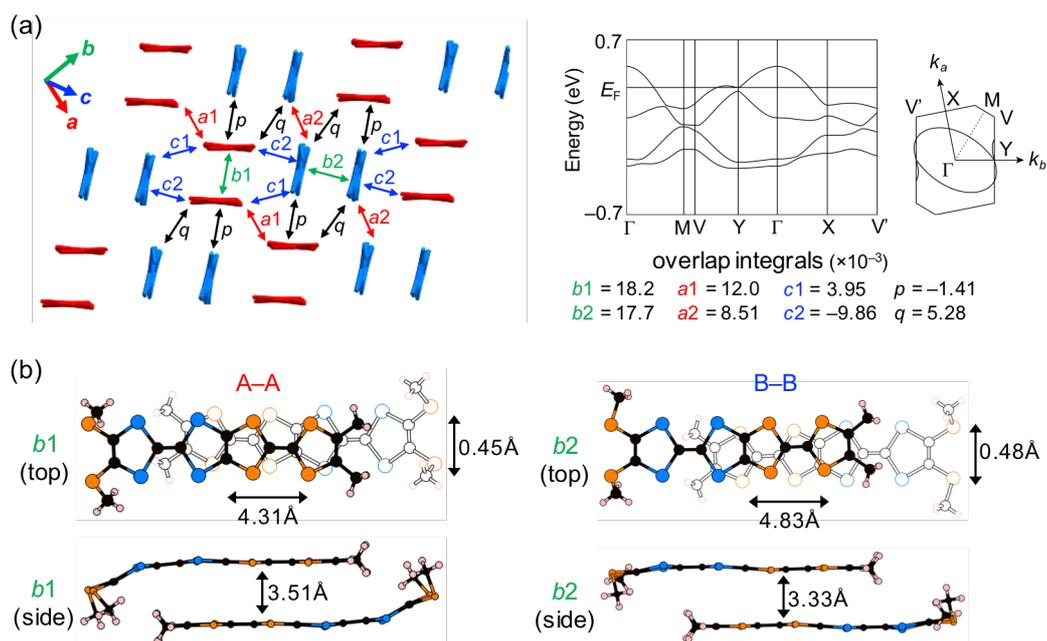


Fig. 1. (a) Donor arrangements (left) and band structure (right) of $(2)_4\text{PF}_6$. (b) Overlap modes of donor molecules $b1$ (A-A, left) and $b2$ (B-B, right) in $(2)_4\text{PF}_6$.

X線構造解析の結果に基づいて計算した、 $(2)_4\text{PF}_6$ におけるドナー分子 A, B の HOMO を Fig. 2a に示す。ドナー分子 B の HOMO は分子全体に広がっているのに対して、ドナー分子 A の HOMO は TTF 骨格側に大きく偏っている。従って、 $(2)_4\text{PF}_6$ のドナー分子 A 内の正電荷は TTF 骨格側に偏っている可能性が示唆される。

$(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) の電気伝導度測定の結果、室温伝導度が $4.4, 5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と低伝導性であり、室温から約 150 K まで半導体的な伝導挙動を示した(Fig. 2b)。現在、これらの塩の磁気測定を検討しており、詳細は当日発表する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Ashizawa *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 1093 (2010).
 [2] 木下ら、第10回分子科学討論会, 1P053 (2016).

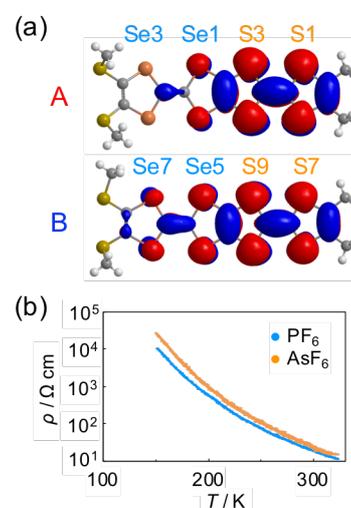


Fig. 2. (a) HOMO of donor molecules A and B in $(2)_4\text{PF}_6$. (b) Temperature dependence of the resistivity of $(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6$ and AsF_6).