

## 1P053

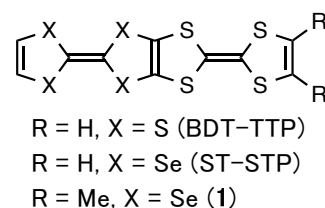
分子内電荷秩序状態を目指した新規 ST-STP 系導体の合成、構造と物性  
(愛媛大院理工<sup>1</sup>, 愛媛大学電池材料開発研究ユニット<sup>2</sup>) ○木下 直哉<sup>1</sup>, 片山 翔伍<sup>1</sup>,  
岡 優佑<sup>1</sup>, 白旗 崇<sup>1,2</sup>, 御崎 洋二<sup>1,2</sup>

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

(Graduate School of Science and Engineering, Ehime University<sup>1</sup>, Research Unit for Power Generation and Storage Materials, Ehime University<sup>2</sup>)

○Naoya Kinoshita<sup>1</sup>, Shogo Katayama<sup>1</sup>, Yusuke Oka<sup>1</sup>, Takashi Shirahata<sup>1,2</sup>, Yohji Misaki<sup>1,2</sup>

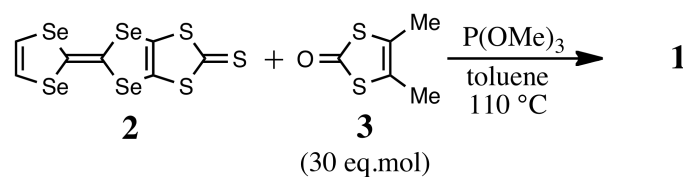
【序】近年、電荷秩序と超伝導が隣接する物質が報告されている。例えば(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub> [1], AsF<sub>6</sub> [2])は4.3 K、4.0–3.8 kbarにおいて超伝導転移し、常圧の絶縁状態では電荷が分子間で一方の分子上に偏った電荷秩序を示す [3]。しかし電荷秩序と超伝導との関係性についての知見は少ない。当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化した構造を持つBDT-TTPやその誘導体を合成しており、



様々なCT錯体やラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行ってきた。その中で、異なる酸化還元能を持つTTF骨格とTSF骨格を融合させた構造を持つST-STPでは、より強いドナー性を示すTTF骨格側に正電荷が偏ると期待される。実際にドナー : アニオン = 1 : 1 のReO<sub>4</sub>塩においてTTF骨格側に正電荷が分布した分子内電荷秩序を観測している [4]。この1 : 1 塩は低い伝導性を示す半導体である。一方、2 : 1 塩では金属的挙動を示したが、X線結晶構造解析においてドナー分子の配向性の乱れが生じており、明確な分子内電荷秩序は観測できていない。本研究では、2 : 1 塩において分子内電荷秩序が達成されることを期待して、TTF骨格側に電子供与性のメチル基を導入したST-STP誘導体**1**を設計した。本発表では新規ドナー**1**の合成、電解酸化法により得られた**1**のラジカルカチオン塩のX線結晶構造解析、バンド計算、伝導度測定の結果について報告する。

【結果と考察】合成は Scheme に従って行い、チオン体 **2** とケトン体 **3** 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 **1** を 9.2% 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

#### Scheme



を検討したところ、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub> を対イオンとする塩が黒色針状結晶として得られた。**1** の PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub> 塩の X 線結晶構造解析を行った。Table 1 に(**1**)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb) の結晶学データを示す。これらの塩は互いに同型であり、ドナー : アニオン比はいずれも 2 : 1 である。

(**1**)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶構造を Fig. 1 に示す。ドナー分子はほぼ平

Table 1. (**1**)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb) の結晶学データ (273 K)

Compound	( <b>1</b> ) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	( <b>1</b> ) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	( <b>1</b> ) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>
Crystal system	triclinic	triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> / Å	7.731(6)	7.730(4)	7.718(4)
<i>b</i> / Å	17.983(12)	18.026(7)	18.165(14)
<i>c</i> / Å	6.667(5)	6.673(3)	6.658(4)
<i>α</i> / °	100.82(3)	100.63(4)	100.08(5)
<i>β</i> / °	93.74(3)	93.65(4)	93.96(4)
<i>γ</i> / °	97.68(3)	97.75(4)	97.02(5)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	898.3(11)	901.7(7)	908.2(10)
<i>R</i> ; <i>wR</i>	0.0810; 0.2268	0.0397; 0.1020	0.1973; 0.5750

面であり、head-to-tail様式で $a$ 軸方向にカラムを形成しており、このカラムが $c$ 軸に沿って配列している。これらの塩はいずれも $\beta$ 型のドナー分子配列を示す(Fig. 2a)。

(1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>において、積層方向の重なり様式 $a1$ ,  $a2$ は分子長軸方向のずれがそれぞれ 1.53 Å, 1.59 Å であり(Fig. 2b)、

面間距離がそれぞれ 3.49 Å, 3.58 Å であった(Fig. 1b)。したがって、幾何学的にはほぼ均一に積層していると考えられる。また、HOMO の重なり積分値は  $a1 = 29.0 \times 10^{-3}$ ,  $a2 = 26.5 \times 10^{-3}$  であり、電子的にもほぼ均一に積層していることが明らかとなった。

Fig. 3 に X 線結晶構造解析の結果に基づいて計算した **1** の HOMO を示す。(1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> におけるドナー分子の HOMO は TTF 骨格側に偏っている。従って、TTF

骨格側に電荷が偏り、分子内で電荷の不均化が起こっている可能性が示唆される。Fig. 4 に(1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド構造とフェルミ面を示す。(1)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)はいずれも湾曲したフェルミ面を持ち、擬一次元的な電子系であると考えられる。

(1)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb) の抵抗率の温度依存性を Fig. 5 に示す。PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub> 塩の室温伝導度は 320–540 S cm<sup>-1</sup> と高い値を示した。いずれの塩も室温から金属的な挙動を示し、PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub> については抵抗の飛びがあるものの 7 K まで金属的な挙動が保持された。一方、SbF<sub>6</sub> 塩は 160 K 付近で抵抗の飛びを観測した後に抵抗測定が出来なくなった。SbF<sub>6</sub> 塩については 160 K 以下での X 線構造解析を検討しており、これらの詳細については当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] S. Kimura et al., *Chem. Commun.* **2004**, 2454.
- [2] S. Kimura et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1456.
- [3] H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051003.
- [4] M. Ashizawa et al., *Chem. Lett.* **2010**, 39, 1093.

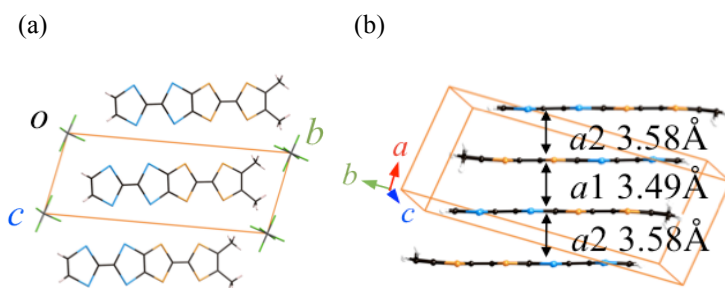


Fig. 1. (1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶構造とドナー分子の積層様式

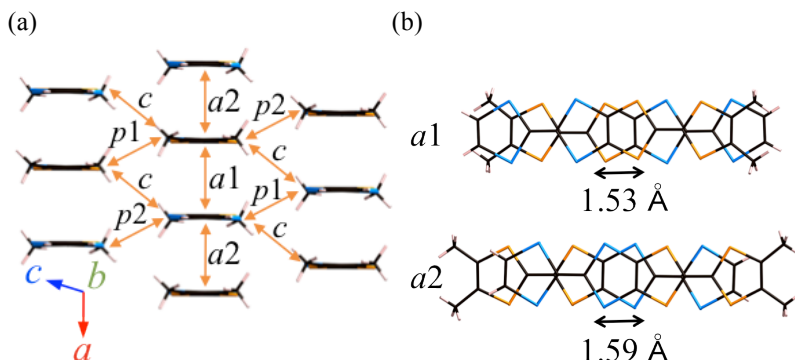


Fig. 2. (a) (1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> におけるドナー分子配列および (b)  $a1$ ,  $a2$  の重なり様式

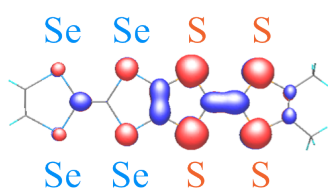


Fig. 3. (1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> における **1** の HOMO (Top view)

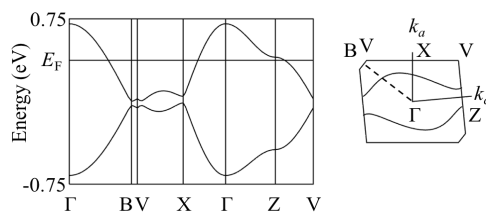


Fig. 4. (1)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド構造とフェルミ面

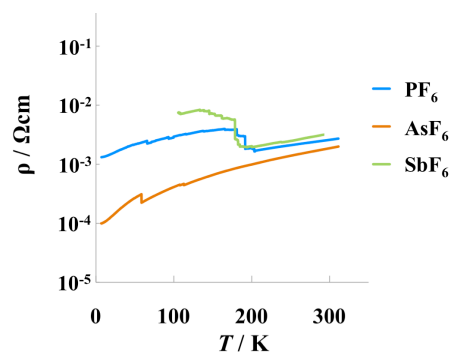


Fig. 5. (1)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb) の抵抗の温度依存性 (降温過程)