

BEDT-BDT の新しいセレン類縁体の合成と有機伝導体への応用

(兵庫県立大学理学部¹・兵庫県大院物質理²・東北大金研³・産総研⁴・理研⁵・東北大院理⁶) ○穴戸 雅治¹・角屋 智史²・杉浦 葉理³・田原 圭志朗²・東野 寿樹⁴・久保 和也²・佐々木 孝彦³・瀧宮 和男^{5,6}・山田 順一²

Synthesis of a new seleno-analog of BEDT-BDT and application to organic conductors

(¹*School of Science, University of Hyogo*, ²*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*, ³*Institute for Materials Research, Tohoku University*, ⁴*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ⁵*RIKEN*, ⁶*Graduate School of Science and Faculty of Science, Tohoku University*) ○Masaharu Shishido,¹ Tomofumi Kadoya,² Shiori Sugiura,³ Keishiro Tahara,² Toshiki Higashino,⁴ Kazuya Kubo,² Takahiko Sasaki,³ Kazuo Takimiya,^{5,6} Jun-ichi Yamada²

We have developed a two-dimensional Mott insulator θ -(BEDT-BDT)PF₆ using a non-TTF donor molecule called BEDT-BDT, and reported its structural and physical properties. This salt has a possibility of a quantum spin liquid, but the antiferromagnetic interaction is very small ($J = 7.5$ K). Thus, we designed and synthesized a seleno-analog of BEDT-BDT with the aim of enhancing intermolecular interaction. Two consecutive reactions of compound 1 with *n*-BuLi and elemental sulfur followed by alkylating with 1-bromo-2-chloroethane gave compound 2. Conversion of chlorine atoms in 2 into iodine atoms by Finkelstein reaction using sodium iodide spontaneously underwent intramolecular cyclization to afford BEDT-BDS. A new molecular conductor (BEDT-BDS)PF₆ could be obtained from BEDT-BDS. The crystal structure is the same as that of (BEDT-BDT)PF₆. The transfer integrals t_1 and t_2 , estimated by the ADF program, were -47 and 16 meV, respectively, and the intermolecular interaction (t_1) along the stack direction was mainly enhanced. The tight-binding band calculation based on these values led to a quasi one-dimensional Fermi surface.

Keywords : Mott insulator; radical-cation salt; molecular conductor

我々は BEDT-BDT という非 TTF ドナー分子を用いて、二次元モット絶縁体 θ -(BEDT-BDT)PF₆を開発し、その構造と基礎物性を報告した¹⁾。この物質はスピン液体の可能性はあるが、反強磁性相互作用が $J = 7.5$ K ととても小さい。そこで、分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体を設計・合成し、分子性導体の開発を行った。化合物 1 のリチオ化、および硫黄と Br(CH₂)₂Cl との反応により化合物 2 へ導いた。次いで、化合物 2 と NaI を用いてフィンケルシュタイン反応を行うと、同時に分子内環化反応が起こり BEDT-BDS が得られた²⁾。これを用いて、分子性導体(BEDT-BDS)PF₆の作製に成功した。結晶構造は、先行研究の(BEDT-BDT)PF₆と同型構造であった。ADF プログラムによって見積もられた分子間トランスファー積分は、 $t_1 = -47$ meV、 $t_2 = 16$ meV であり、主にスタック方向の分子間相互作用が増加した。これらの値を用いて強束縛近似によるバンド計算を行った結果、擬 1 次元的なフェルミ面が導かれた。

1) T. Kadoya *et al.*, *CrystEngComm*. **2020**, 22, 5949.

2) C. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 3604.

