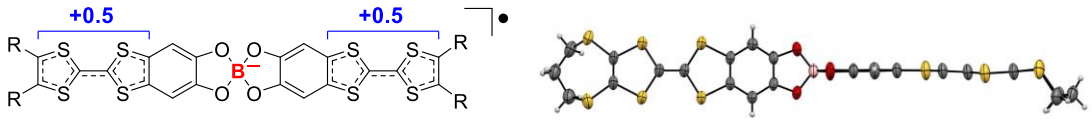
部分酸化型 TTF 骨格を有する新規純有機中性ラジカル伝導体の合成と構造、物性

（熊大院先端科学）○末棟 太朗・上田 顕
Synthesis, Structures, and Physical Properties of a Novel Purely Organic Neutral Radical Conductor with Partially Oxidized TTF Skeletons (*Faculty of Advanced and Science Technology, Kumamoto University*) ○Taro Suemune, Akira Ueda

Recently, we have designed and synthesized a novel neutral radical molecule **(PDT-TTFO$_2$)$_2$B** with two partially-oxidized tetrathiafulvalene (TTF) skeletons connected by a borate anion[1]. In this study, in order to reveal the structure and physical properties, the single crystal X-ray analysis and electrical resistivity measurements were performed. As a result, it turns out that the two TTF skeletons are certainly in the +0.5 oxidized state and the crystal has relatively high conductivity. In this presentation, the synthesis, crystal and electronic structures, and physical properties of this material will be described.
Keywords : Partially Oxidized State; Neutral Radicals; Purely Organic Materials; Molecular Conductors; Tetrathiafulvalene

電子ドナー分子であるビス（エチレンジチオ）テトラチアフルバレン (BEDT-TTF) と一価の対アニオン (X^-) からなる電荷移動塩 (BEDT-TTF)$_2$X は代表的な有機伝導体である。2:1 の組成比のため BEDT-TTF 分子は形式的に+0.5 価、つまり部分酸化状態にあり、その結果として、高（超）伝導性などの様々な興味深い固体物性を示す。

我々はこのような電荷移動塩に特有の部分酸化状態を単一の純有機分子で実現することを目指して、左下図に示す中性ラジカル分子 **(TTFO$_2$)$_2$B** を設計した。合成検討の結果、最近、プロピレンジチオ基 (R-R = S(CH$_2$)$_3$S) を有する誘導体 **(PDT-TTFO$_2$)$_2$B** を、結晶溶媒である THF を含む単結晶として合成することに成功した[1]。今回、その詳細な X 線構造解析および電気抵抗率測定を行い、その構造的・電子的特性について調査した。構造解析の結果、この結晶の化学組成は **(PDT-TTFO$_2$)$_2$B·2THF** であり、また、右下図に示すように **(PDT-TTFO$_2$)$_2$B** 分子中央のホウ素は 4 配位の四面体構造をとっており、両側の TTF 骨格は結晶学的に等価であることが分かった。ホウ素は –1 価のアニオンであると考えられるので、二つの TTF 骨格はそれぞれ +0.5 価となり、電気的中性を満たしていると考えられる。結合長の解析からもこの結果は支持され、部分酸化状態を単一の純有機分子で実現することに成功したといえる。室温の電気抵抗率は 1 × 10^2 Ω cm であり中性ラジカル伝導体の中ではかなり高い電気伝導性を示すことが分かった。発表では、この物質の詳細な結晶・電子構造、物性について述べる。



1) 末棟 太朗、上田 顕、日本化学会第 100 春季年会、2PC026 (2020)

© The Chemical Society of Japan