

ホウ素架橋ビス TTF 型中性ラジカルからなる新規純有機単一成分伝導体の合成と構造、物性

(熊大院自然科学¹・熊大院先端科学²) ○園田 啓太¹・上田 顕²

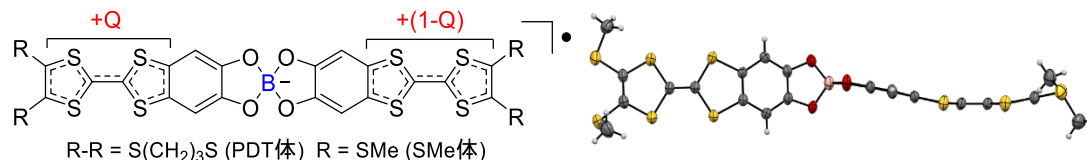
Synthesis, Structures, and Physical Properties of a Novel Purely Organic Single-component Conductor composed of Boron-bridged bis-TTF-type Neutral Radicals (¹*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*, ²*Faculty of Advanced and Science Technology, Kumamoto University*) ○Keita Sonoda¹, Akira Ueda²

In order to investigate a new class of purely organic single-component molecular conductors, we have designed a purely organic neutral radical molecule, $[(R_2\text{-TTF-Cat})_2B]^\bullet$, consisting of two TTF skeletons bridged by a boron anion. In this study, its methylthio derivative, $[(\text{MeS})_2\text{-TTF-Cat})_2B]^\bullet$, was successfully synthesized as single crystals. The X-ray structure analysis and electrical resistivity measurements indicate that the crystal is a purely organic single-component molecular with intramolecular charge disproportionation.

Keywords : Neutral Radicals; Single-component; Organic Conductor; Tetrathiafulvalene; Boron

我々は、一種類の純有機分子からなる新しい分子性導体・強相関電子系物質の開発を目指し、二つの TTF 骨格をホウ素アニオンで架橋した純有機中性ラジカル分子 $[(R_2\text{-TTF-Cat})_2B]^\bullet$ (左下図) を独自に設計し、その開発研究に取り組んでいる。これまでに、末端にプロピレンジチオ基 ($R-R = S(\text{CH}_2)_3S$) を有する誘導体 $[(\text{PDT-TTF-Cat})_2B]^\bullet$ を結晶溶媒の THF 分子との共結晶として合成に成功し、その構造と物性について報告した¹⁾。この結晶中では、分子内の二つの TTF 骨格が +0.5 価の部分酸化状態をとっており、温度低下に伴い、モット絶縁体から金属状態へのクロスオーバー的挙動、さらには分子内での電荷不均化を伴う電荷秩序絶縁体化が観測された。

本研究では、この系のさらなる探索を目指し、末端にメチルチオ基 ($R = \text{SMe}$) を導入した誘導体 $[(\text{MeS})_2\text{-TTF-Cat})_2B]^\bullet$ (左下図 SMe 体) を設計し、その単結晶の合成ならびに構造物性調査を行った。X 線構造解析の結果、この結晶は、前述の系とは異なり溶媒分子は含んでおらず、中性ラジカル分子 $[(\text{MeS})_2\text{-TTF-Cat})_2B]^\bullet$ (右下図) のみからなる純有機単一成分結晶であることが分かった。結合長を調べたところ、興味深いことに、室温下において分子内の二つの TTF 骨格間で大きな電荷不均化 (+0.9 価 vs. +0.1 価) が生じていることが示唆され、また、室温電気伝導度は前述の PDT 体に比べて 2 桁ほど低い値であった。発表では、この結晶の合成ならびに結晶・電子構造、電気抵抗測定の結果などについて述べる。



1) 園田 啓太、末棟 太朗、上田 顕、第 15 回分子科学討論会、2P038 (2021)