

1B17

カテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤としたプロトン-電子系有機伝導体の構造、物性に対する重水素化効果

(東大物性研¹、東邦大院理²、総合科学研究機構³、KEK 物構研 PF/CMRC⁴)
 ○上田 顕¹、山田翔太^{1,2}、磯野貴之¹、加茂博道¹、李 相哲¹、中尾朗子³、熊井玲児⁴、中尾裕則⁴、村上洋一⁴、西尾 豊²、田嶋尚也²、梶田晃示²、森 初果¹

Deuteration Effect on Structures and Physical Properties of Proton-Electron Correlated Organic Conductors based on Catechol-fused TTF Derivatives

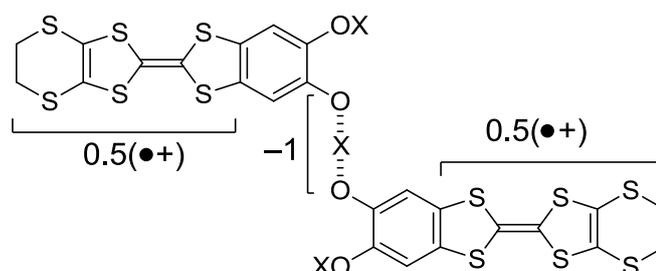
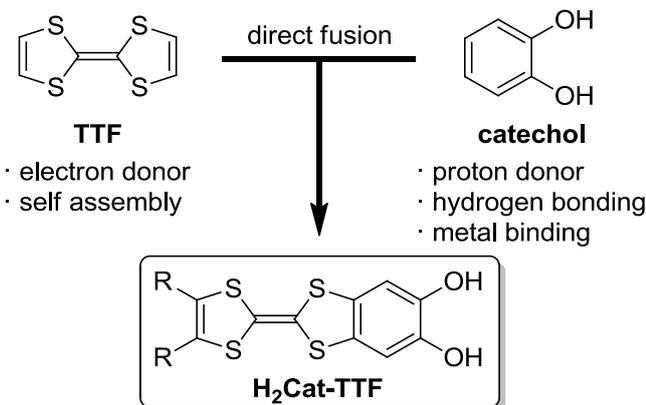
(The University of Tokyo¹, Toho University², CROSS³, KEK⁴) ○Akira Ueda¹, Shota Yamada^{1,2}, Takayuki Isono¹, Hiromichi Kamo¹, Sangchul Lee¹, Akiko Nakao³, Reiji Kumai⁴, Hironori Nakao⁴, Youichi Murakami⁴, Yutaka Nishio², Naoya Tajima², Koji Kajita², Hatsumi Mori¹

【序】プロトンと電子の相関現象に関する研究は、化学や生物から物理や材料科学に至るまでの幅広い分野において近年ますます注目を集めている。我々は、有機伝導体結晶中におけるプロトン-電子相関現象・物性に興味を持ち、水素結合官能基を導入したテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体を用いた新規な有機伝導体の開発研究を行っている [1, 2]。最近、プロトンドナー性、水素

結合能および金属配位能を有するカテコールを TTF に直接縮環させた電子ドナー分子 H₂Cat-TTF (右図) を合成し [1a]、塩基存在下でエチレンジチオ体 H₂Cat-EDT-TTF (R = -S(CH₂)₂S-) の電解酸化を行ったところ、右下図のような特異な水素結合ユニット構造のみから構成されたカウンターイオンを含まない新規プロトン-電子相

関系純有機単ユニット型伝導体 κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ-H が得られた [2]。水素結合したプロトンは 2 個の酸素原子から等距離上 (2 回軸上) に存在しており、それぞれの Cat-EDT-TTF 分子は完全に等価であった。また、[O...H...O]⁻¹ 部の酸素原子間距離は 2.5 Å

程度であった。結晶中にカウンターイオンや溶媒分子は存在しておらず、脱プロトン化により水素結合部は-1 価であることから、それぞれの TTF 部位はユニット全体の電気的中性を保つために+0.5 価の部分酸化状態となっている。さらに、それぞれの Cat-EDT-TTF 部はκ-型に積層するこ



X = H: κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ-H
 X = D: κ-D₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ-D

とで二次元伝導層を形成し、ユニット内水素結合により伝導層は連結されていた。単結晶の電気抵抗率測定の結果、半導体的挙動を示し、室温電気伝導度は $\sigma_{rt} = 3.5 \text{ S/cm}$ であった（右下、図2）[2]。さらに磁気トルクおよび磁化率測定を行い、 $\kappa\text{-H}$ の基底状態が量子スピン液体であることを最近明らかにした[3]。

以上の知見を基に今回、 $\kappa\text{-H}$ のOHプロトンを重水素化した $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$, $\kappa\text{-D}$ （前ページ右下）を作成し、その構造、物性を軽水素体 $\kappa\text{-H}$ と比較することで、この新規プロトン-電子相関係純有機単ユニット型伝導体における重水素化効果を調査した。

【結果と考察】重水素体 $\kappa\text{-D}$ の単結晶は、重水素化した $\text{D}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ ドナー分子を用いて軽水素体 $\kappa\text{-H}$ と同様に塩基存在下電解酸化を行うことで合成した。シンクロトロン放射光を用いたX線結晶構造解析の結果、室温下において $\kappa\text{-D}$ は $\kappa\text{-H}$ と同形の結晶構造（空間群 $C2/c$ ）を有していることが分かった。その一方で、両者の低温構造は全く異なっていた。すなわち、軽水素体 $\kappa\text{-H}$

は低温下（30 K）においても室温と同様の構造を保持していたのに対し、重水素体 $\kappa\text{-D}$ は水素結合した重水素が片側の酸素原子に偏り、ユニット内のそれぞれのTTF部の電荷が顕著に不均化した構造を与えた（図1、空間群 $P-1$ ）。この電荷不均化を伴う構造相転移により結晶全体で電荷秩序化が起きていることが示唆された。 $\kappa\text{-D}$ の電気抵抗率の温度依存性を調べたところ（図2）、160-170 K付近で半導体-半導体転移と考えられる異常が見られた。X線構造解析において150-160 K付近から低温相に由来する新たな回折スポットが見られていることから、この電気抵抗率の異常は水素結合部の非対称化に伴う電荷秩序化に由来していると考えられる。当日は磁化率測定の結果も併せて報告し、この系における重水素化効果について議論する。

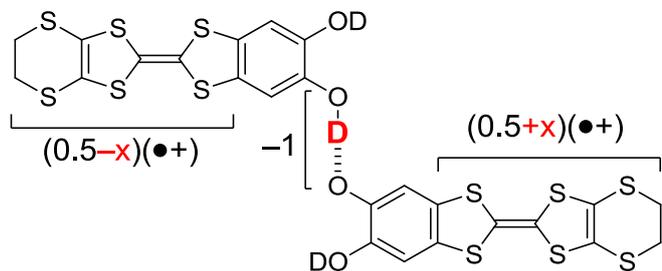


図1. $\kappa\text{-D}$ における低温下での電荷不均化

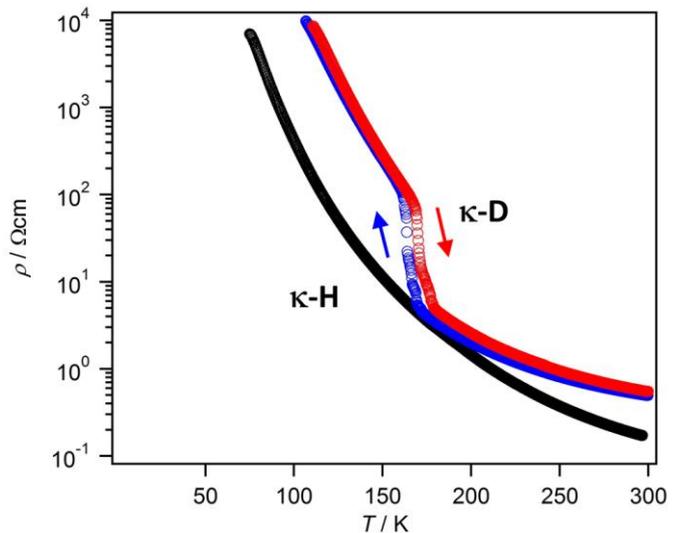


図2. $\kappa\text{-H}$ および $\kappa\text{-D}$ の単結晶における電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] (a) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4385. (b) Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8673. [2] Isono, T. Kamo, H. Ueda, A. Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, *4*: 1344. [3] 磯野ら 日本物理学会 28aDF5 (2013).