

2D05

カテコール縮環 TTF および STF 誘導体を基盤とした水素結合型純有機伝導体：水素結合部の重水素化で見た動的なプロトン-電子相関現象 (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、岡山理大理⁵) ○上田 顕¹、山田翔太^{1,2}、沼尾竜太郎¹、畠山あかり¹、磯野貴之¹、中尾朗子³、熊井玲児⁴、中尾裕則⁴、村上洋一⁴、山本 薫⁵、西尾 豊²、森 初果¹

Hydrogen-bonded Purely Organic Conductors based on Catechol-fused TTF and STF Derivatives: A Proton-electron-coupled Dynamic Phenomenon Observed by Deuteration of Hydrogen-bond Moiety

(The University of Tokyo¹, Toho University², CROSS³, KEK⁴, Okayama University of Science⁵) ○Akira Ueda¹, Shota Yamada^{1,2}, Ryutaro Numao¹, Akari Hatakeyama¹, Takayuki Isono¹, Akiko Nakao³, Reiji Kumai⁴, Hironori Nakao⁴, Youichi Murakami⁴, Kaoru Yamamoto⁵, Yutaka Nishio², Hatsumi Mori¹

【序】プロトンと電子の相関または協奏現象は、生体系における化学反応やエネルギー変換プロセスにおいてよく見られ、化学や生物学の分野において古くから注目を集めてきた。これらの系では、分子間（や分子内）での電子移動がプロトン（あるいは水素原子）移動と連動して起こり、これが反応過程の進行にとって本質的に重要な役割を果たしている。このような研究はこれまで主に溶液状態の系を対象としており、固体中におけるプロトンと電子の協奏現象・機能については未開拓の部分が依然多く残されている。

最近我々は、プロトンドナー性、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた新規電子ドナー分子 H₂Cat-EDT-TTF [1] を用いて、水素結合型純有機伝導体 κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ-H-TTF およびそのセレン原子導入体 κ-H-STF の開発に成功した [2, 3]。これらの伝導体結晶は、右図に示した

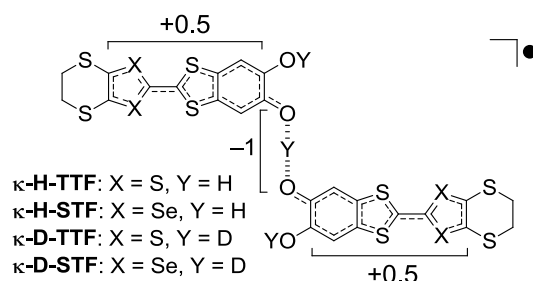


図1. 中性開殻型水素結合ユニット

た2個の結晶学的に等価な+0.5 価の TTF (STF) 骨格がアニオン性 [O...H...O]⁻¹ 水素結合で連結された中性開殻ユニット構造のみから構成されており、従来の (BEDT-TTF)₂X 塩で見られるようなカウンターイオン X を含んでいない。そのため、図 2a のように伝導層が水素結合で連結された大変珍しい結晶構造を有している。また、伝導層において TTF (STF) 骨格は二次元的 (κ-型) に配列していた (図 2b)。従ってこの系は、固体中における水素結合プロトン（または水素原子）のダイナミクスと伝導 π 電子の相関現象を探索する上で格好の舞台であると考えられる。

そこで今回、κ-H-TTF と κ-H-STF の [O...H...O]⁻¹ および OH 部を重水素化した κ-D-TTF, κ-D-STF (図 1) を合成し、その構造や物性の温度依存性を調べた。その結果、水素結合ダイナミクスと π 電子の相関に起因する特異な動的現象を見いだしたので報告する [4]。

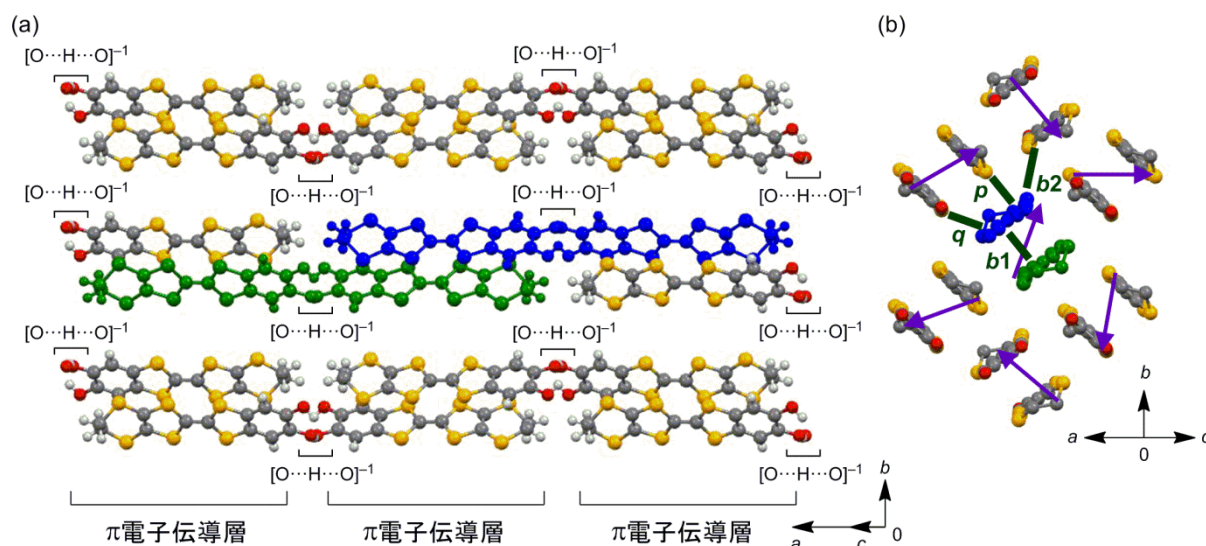


図2. κ -H-TTF (κ -H-STF) の結晶構造 (a) 水素結合様式 (b) κ -型伝導層

【結果と考察】 κ -D-TTF [4] および κ -D-STF の単結晶は、それぞれの水素体ドナー分子を重水素化溶媒に溶解させ、塩基存在下で電解酸化することで H/D 置換、TTF (STF) 部の酸化、水素結合形成をワンポットで行い合成した。得られた κ -D-TTF は室温付近において κ -H-TTF と同形の結晶構造 (空間群 $C2/c$) を有する常磁性半導体であったが、驚くべきことに、冷却すると、 κ -D-TTF のみ相転移を起こし ($T_c \sim 185$ K)、非磁性絶縁体へと変化した (空間群 $P-1$)。シンクロトロン放射光を用いた詳細な単結晶 X 線構造解析の結果、低温相において、 $[O \cdots D \cdots O]^{-1}$ 重水素が酸素原子間の中心から片側の酸素原子の方に偏っており、またユニット内の TTF 骨格間で電荷が大きく不均化していることが分かった (図3)。すなわち、この相転移においてユニット内の重水素移動と電子移動が連動して起きていることが強く示唆された。この重水素移動誘起の電荷不均化により、二次元伝導層内では電荷秩序化およびスピンスングレット形成が起こり、上記した電子物性のスイッチングをもたらしたと考えられる。当日は、これらのデータの詳細に加え、水素結合ポテンシャル曲線やセレン体 κ -D-STF の結果も併せて発表し、この動的なプロトン (水素原子) - 電子相関現象について議論する[4]。

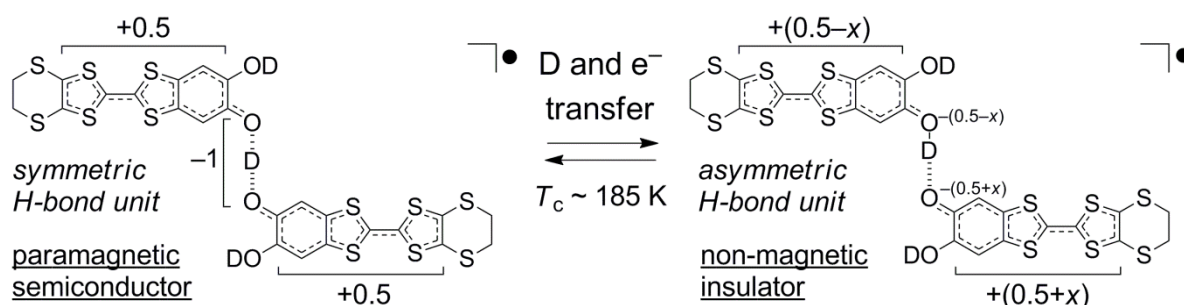


図3. κ -D-TTF における重水素・電子移動による構造変化と物性スイッチング

【参考文献】

- [1] (a) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4385. [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, *4*: 1344. [3] Isono, T. Ueda, A. Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 177201. [4] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* accepted.