

水素結合ユニット型有機伝導体 β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆)の対アニオン変化に対する系統的な構造物性評価

(東大物性研¹、総合科学研究機構²、KEK 物構研 PF/CMRC³)

○吉田順哉¹、上田 顕¹、中尾朗子²、熊井玲児³、中尾裕則³、村上洋一³、森 初果¹

Systematic Study on Structure and Physical Properties of Hydrogen-bonded-unit-type Organic Conductors β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) in terms of the Counter Anion

(The University of Tokyo¹, CROSS², KEK³) ○Junya Yoshida¹, Akira Ueda¹,

Akiko Nakao², Reiji Kumai³, Hironori Nakao³, Youichi Murakami³, Hatsumi Mori¹

【序論】近年、電子物性と水素結合相互作用が相関した分子性物質の合成とその物性開拓に注目が集まっている[1-4]。我々はこれまでに、TTF(テトラチアフルバレン)骨格に

カテコールが直接縮環した電子ドナー分子 Cat-TTF のエチレンジオ(-SCH₂CH₂S-)体 H₂Cat-EDT-TTF を用い、

図 1a に示すような水素結合により連結されたTTF分子ユニットのみから構成される水素結合ユニット型有機伝導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の合成に成功した[2]。

この水素結合ユニットは、カテコール部位の脱プロトン化により水素結合部が-1価を有し、それぞれのTTF部位が+0.5価に酸化されることで全体として中性の開殻状態となっている。一方、最近合成に

成功したエチレンジオキシ(-OCH₂CH₂O-)体 H₂Cat-EDO-TTF をドナーとして用いた伝導体

β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ (図 1b, X = BF₄) は、EDT 体とは異なり+1 価のTTF 骨格からなる水素結合ユニット構造と BF₄⁻アニオンから構成されている。室温下でのドナー配列は β' 型で、 κ 型のEDT 体とは異なっており、さらに図 2

に示したようなドナー配列変化 ($\beta' \rightarrow \alpha$)を伴った構造相転移を起こすことが明らかとなった ($T_c = 210 \sim 230$ K)。

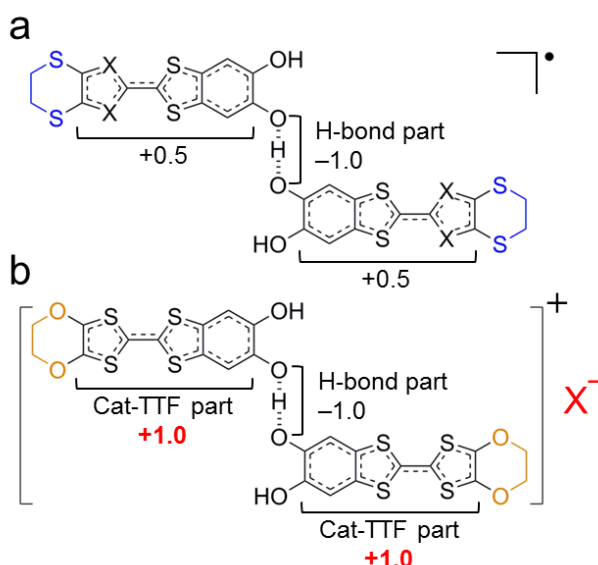


図 1. a. H₃(Cat-EDT-TTF)₂, b. [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) における水素結合ユニットの化学構造と電荷状態

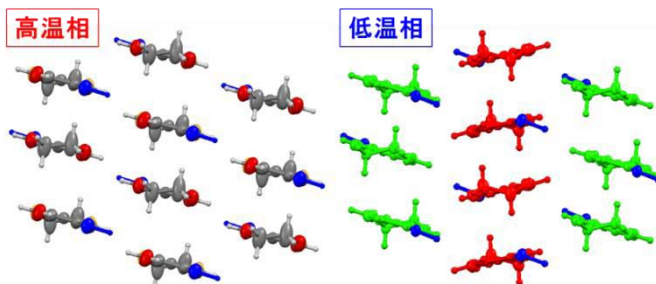


図 2. [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ の高温相 (β' 型) と低温相 (α 型)

そこで今回、このような特異なユニット構造および構造相転移を有する水素結合型有機伝導体についてさらに理解を深めるため、 β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄の対アニオンをClO₄, PF₆, AsF₆に置換した類縁体結晶を合成し、対アニオンの違いが構造や物性にどのような影響を与えるのかを調査したので報告する。

【実験】文献 [1] を基に合成した H₂Cat-EDO-TTF をクロロベンゼンと少量のエタノールに溶解させ、*n*-Bu₄NX (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) を支持電解質として電解酸化することによって[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = ClO₄, PF₆, AsF₆) を得た。単結晶 X 線構造解析、伝導度及び磁化率測定を行い、これらの構造と物性を比較・考察した。

【結果と考察】X 線構造解析の結果、全ての結晶は 270 K において同型であり、図 1b のようなユニット構造を有し、図 2 左のような β' 型のドナー配列をとっていることが分かった。次いで、電気抵抗率測定を行ったところ、BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆ とアニオンサイズが大きくなるにつれて室温抵抗率(ρ_{RT})は増加し(表 1)、さらに、今回合成した 3 種類の塩では、BF₄ 塩で見られた構造相転移に由来する抵抗率の異常が 150 K まで観測されなかった。

表 1. [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) における格子定数と室温抵抗率

	BF ₄ (高温相)	ClO ₄	PF ₆	AsF ₆
<i>a</i> / Å	7.2409(3)	7.2808(4)	7.2482(2)	7.255(3)
<i>b</i> / Å	9.7683(5)	9.8586(8)	10.2680(3)	10.525(4)
<i>c</i> / Å	10.8941(7)	10.8660(8)	10.8587(7)	10.864(4)
<i>V</i> / Å ³	694.75(7)	701.15(9)	722.24(6)	736.8(5)
ρ_{RT} / ohm cm	50	100	1500	1700

そこで、このような物性の違いについて考察するため、これらの伝導体の結晶構造を比較した。表 1 に示すように、アニオンサイズの増加 (BF₄ < ClO₄ < PF₆ < AsF₆) に伴い、セル体積は連続的に増大し、*a*, *c* 軸がほぼ一定であるのに対して、*b* 軸は系統的に伸長していることが分かった。*b* 軸方向には伝導層内のドナー①②の間の S⋯S 近接 (図 3) や、*bc* 面上で隣り合う水素結合ユニット間の C-H⋯O 近接、ドナー・アニオン間の近接など多様な相互作用が存在している。実際、*b* 軸の伸長に伴いドナー①②間の S⋯S 距離の増加、重なり積分の減少がみられ、アニオン変化に伴う分子間相互作用の減少が抵抗率の増加を招いたと考えられる。また、BF₄ 塩のみ、水素結合ユニットが平面構造から水素結合部で屈曲して、ドナー配列変化を伴いながら、より強く二量化しての高抵抗の非磁性相へ転移する。この場合、二量体間の相互作用 (①②間) が、協同的な相転移に効いていると考えられる。

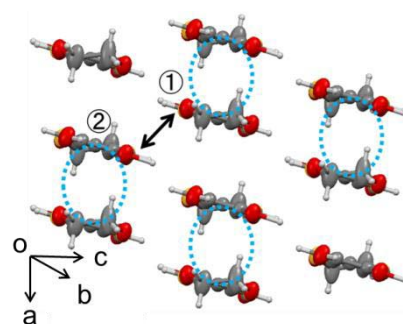


図 3. β' 型伝導層

【参考文献】

- [1] Kamo, H.; Ueda, A.; Isono, T.; Takahashi, K.; Mori, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385.
 [2] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, Mori, et al., *H. Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344.
 [3] Fourmigué, M.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5379.
 [4] Morita, Y.; Murata, T.; Nakasuji, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 197, 183.