

セレン原子を含むカテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤とした水素結合型有機伝導体における重水素化効果

(東大物性研) ○沼尾竜太郎、上田 顕、畠山あかり、森 初果

Deuteration Effect in a Hydrogen-bonded Organic Conductor based on a Catechol-fused TTF Derivative Containing Selenium Atoms

(The University of Tokyo) ○Ryutaro Numao, Akira Ueda, Akari Hatakeyama, Hatsumi Mori

【序】我々は、有機伝導体における伝導 π 電子と水素結合ダイナミクスの相関現象の探索を目的として、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 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [1] を合成し、これを用いて図 1 に示した+0.5 価の TTF 骨格がアニオン性 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ 水素結合で連結された中性開殻ユニット構造を構成単位とする新しいタイプの純有機伝導体 $\kappa\text{-H-TTF}$ およびそのセレン原子導入体 $\kappa\text{-H-STF}$ の開発に成功した [2, 3]。これらの伝導体結晶は、従来の $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ 塩で見られるようなカウンターイオン X を含んでおらず、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 骨格は二次元的 (κ -型) に配列していた (図 2b)。さらに、大変興味深いことに、 $\kappa\text{-H-TTF}$ の重水素化体 $\kappa\text{-D-TTF}$ (図 1) は、185 K において $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 部の重水素移動をトリガーとした π 電子移動に起因したユニット内電荷不均化により、電気抵抗率の急激な上昇ならびに磁化率の急激な減少を示した (電子物性スイッチング) [4]。

そこで今回、この伝導 π 電子と水素結合ダイナミクスの相関現象についてさらに理解を深めるため、 $\kappa\text{-H-STF}$ の重水素化体 $\kappa\text{-D-STF}$ (図 1) を合成し、その物性を調査した。

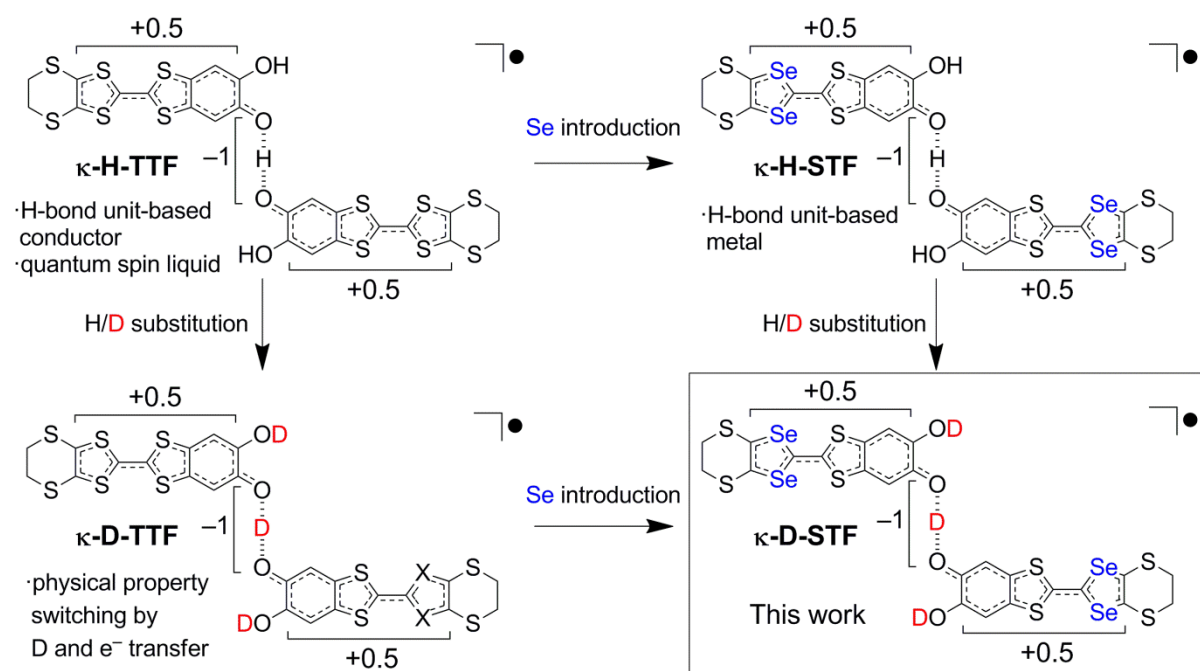


図 1. これまでに開発したカテコール縮環 TTF を基盤とした水素結合ユニット型伝導体

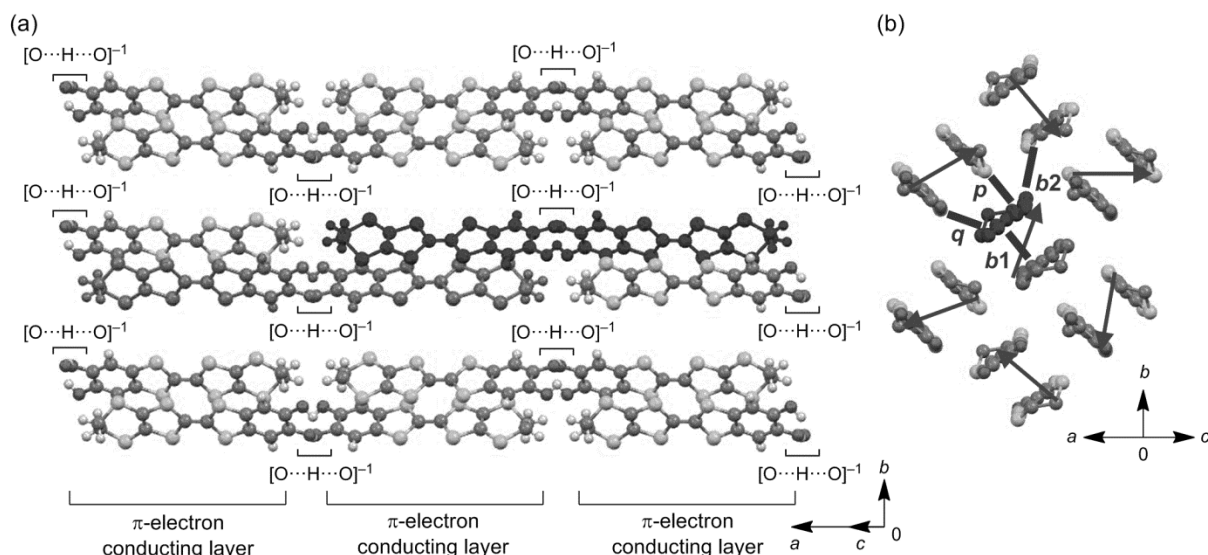


図 2. κ -H-TTF (κ -H-STF) の結晶構造 (a) 水素結合様式 (b) κ -型伝導層

【結果と考察】TTF 体 κ -D-TTF と同様の合成法 [4] により κ -D-STF の単結晶を作成した。すなわち、水素体ドナー分子 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-ST}$ [1] を重水素化溶媒に溶解させ、塩基存在下で電解酸化したところ、H/D 置換、ST 部の酸化、水素結合形成がワンポットで進行し、目的の κ -D-STF が黒色結晶として得られた。270 K での結晶構造解析の結果、合成した κ -D-STF は母体 κ -H-STF と同形構造を有していることが分かった。しかし、両者の電気抵抗率の温度依存性は大きく異なっていた (図 3)。母体 κ -H-STF は、70 K 付近まで半導体振る舞いを示し、その活性化エネルギー E_a は 0.05 eV であった。一方で、重水素化体 κ -D-STF は 180 K 付近まで半導体的ではあるが、その活性化エネルギーは母体よりも低く ($E_a = 0.02$ eV)、さらに 180 K 付近で抵抗率の急激な上昇を示した。この異常は前ページで述べた TTF 体 κ -D-TTF における電気抵抗率の上昇と似通っており、つまり、このセレン体 κ -D-STF においても、重水素移動と電子移動による電荷不均化が起きていることが示唆された。現在、磁化率測定を検討しており、当日は、伝導性および磁性の観点から、このセレン原子導入体における重水素化効果について発表する予定である。

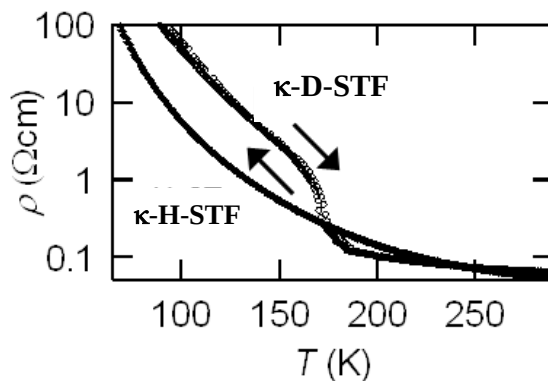


図 3. κ -H-STF, κ -D-STF の電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] (a) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385.
- [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 for publication.