

カテコール縮環 TTF 系純有機伝導体：
分子末端部の化学修飾による構造・物性変化

(東大物性研¹、KEK 物構研 PF/CMRC²)

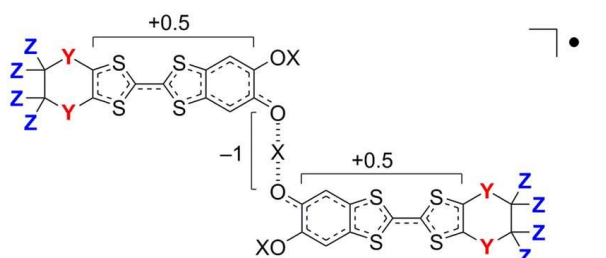
○上田 颯¹、熊井玲児²、村上洋一²、森 初果¹

Purely organic conductors based on catechol-fused TTF derivatives:
Structure and property changes induced by chemical modification of
the terminal functional group

(ISSP, The University of Tokyo¹, KEK-PF/CMRC²)

○Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

【序】最近我々は、新奇な純有機伝導体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ($X = \text{H}$: **H-EDT**, $X = \text{D}$: **D-EDT**) の開発に成功した [1, 2]。特筆すべきことに、この系は図 1 に示したように、 $\text{Cat-EDT-TTF}^{+0.5}$ が $[\text{O}\cdots\text{X}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型の水素結合によって連結されたユニット構造で構成されている。さらに、 $\text{Cat-EDT-TTF}^{+0.5}$ 分子は二次元三角格子型の電気伝導層 (図 2a) を形成し、これらはユニット内の水素結合によって図 2b のように連結されている。従って、この系は π 電子と水素ダイナミクスが相関・連動する新しいタイプの有機伝導体であると言える。この相関に起因して、水素体 **H-EDT** は極低温まで磁気秩序・相転移せず量子スピン液体状態を与えるのに対し [3]、重水素体 **D-EDT** は 185 K で $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 重水素の変位とこれに伴う電荷秩序化・物性スイッチングを起こす [2] など、従来の系とは異なる特異な現象・物性・機能を示す。



$\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ (**X-EDT**): $X = \text{H}$ or D , $Y = \text{S}$, $Z = \text{H}$
 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-d}_4\text{-TTF})_2$ (**X-EDT-d}_4**): $X = \text{H}$ or D , $Y = \text{S}$, $Z = \text{D}$
 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDSe-TTF})_2$ (**X-EDSe**): $X = \text{H}$ or D , $Y = \text{Se}$, $Z = \text{H}$

図 1. $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ およびその類縁体における水素結合ユニット構造

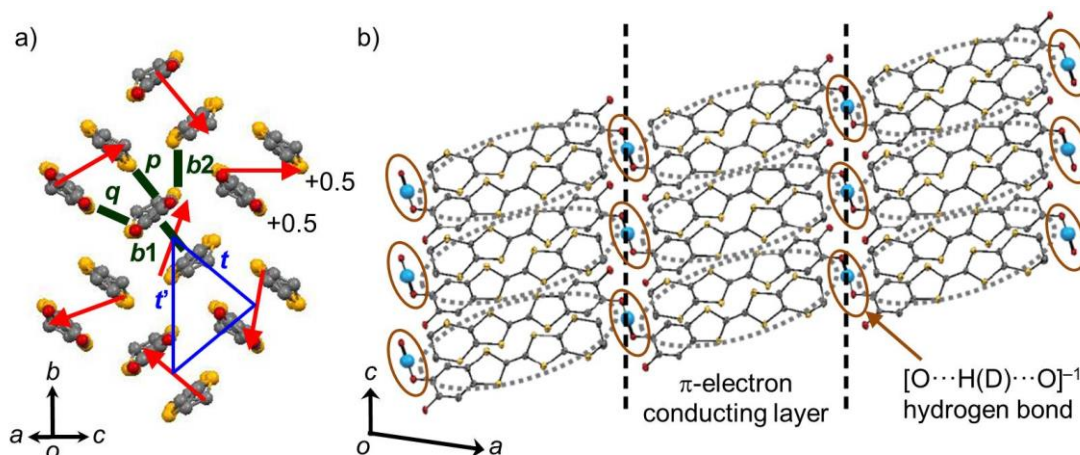


図 2. 純有機伝導体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ($X = \text{H}$: **H-EDT**, $X = \text{D}$: **D-EDT**) における a) 二次元三角格子型の電気伝導層と b) その配列様式 (室温下)

これらの知見を基に現在我々は、この系の構成有機分子に化学修飾を施すことで、水素結合や π 電子構造、そしてこれらの相関に変調を与え、新たな水素結合- π 電子系相関現象・物性の発現を目指している [4-7]。今回、分子末端部の化学修飾に着目し、エチレンジチオ (EDT) 基の水素原子を重水素化した類縁体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-}d_4\text{-TTF})_2$ ($X = \text{H: H-EDT-}d_4$, $X = \text{D: D-EDT-}d_4$) およびエチレンジセレン (EDSe) 基を有する類縁体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDSe-TTF})_2$ ($X = \text{H: H-EDSe}$, $X = \text{D: D-EDSe}$) を新たに作成し (図 1)、構造や物性を調査した。

【結果と考察】放射光を用いた X 線構造解析の結果、今回合成した 4 種類の新規結晶 **H-EDT- d_4** , **D-EDT- d_4** , **H-EDSe**, **D-EDSe** は、室温下においていずれも母体 EDT 体結晶 **H-EDT**, **D-EDT** と同形であり、図 2 に示した結晶構造を有していることが分かった。ここでまず、結晶構造に対する EDT 部の重水素置換効果について知見を得るために、**H-EDT** と **H-EDT- d_4** の格子定数を比較した。その結果、 a , b , c 軸いずれも重水素化によって軸長がわずかではあるが減少しており、正の化学圧効果が生じていることが分かった。これは、一般的に C-D 結合の方が C-H 結合よりも短いことに起因していると考えられる。各軸の減少の割合は、 -0.02% (a 軸)、 -0.26% (b 軸)、 -0.10% (c 軸) であり、図 2a に示した二次元伝導面 (bc 面) 内で化学圧効果がより顕著であることが示唆された。

この構造変化が電子物性に与える影響を調査するため、**H-EDT- d_4** および **D-EDT- d_4** の電気抵抗率の温度依存性を測定し、対応する母体 **H-EDT**, **D-EDT** の結果と比較した。その結果、 $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 水素結合を有する **D-EDT** と **D-EDT- d_4** において、図 3 に示したような大変顕著な違いが見られた。前ページで述べたように、これらの $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 体は低温下において $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 重水素の変位に伴う電荷秩序化を起こすが、今回、驚くべきことにその相転移温度 T_c が EDT 部の重水素化によって 35 K も減少することが判明した。詳細な解析の結果、興味深いことに、上記した bc 面内の化学圧力効果により水素結合部の構造が変化し、重水素移動のエネルギー障壁が減少したことで T_c が減少したことが示唆された。

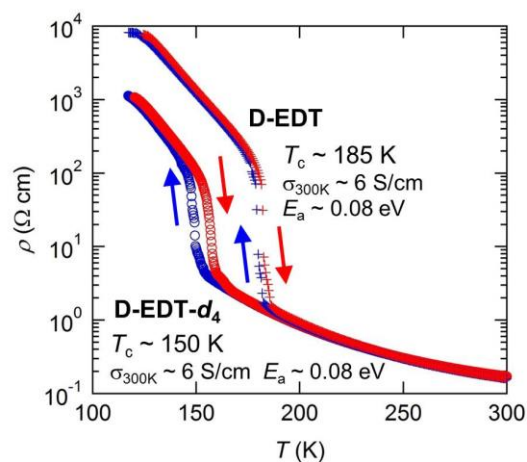


図 3. $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 体 **D-EDT** と **D-EDT- d_4** の電気抵抗率の温度依存性

発表では、これらの EDT 部重水素化体 **H-EDT- d_4** , **D-EDT- d_4** に加えて、EDSe 置換体 **H-EDSe**, **D-EDSe** の構造・物性についても報告し、この水素ダイナミクス- π 電子相関系有機伝導体における構成分子末端部の化学修飾効果について議論する予定である。

【参考文献】 [1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al., Nature Commun. **4**, 1344 (2013). [2] A. Ueda, H. Mori, et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 12184 (2014). [3] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 177201 (2014). [4] J. Yoshida, A. Ueda, H. Mori, et al., Chem. Commun. **50**, 15557 (2014). [5] A. Ueda, H. Mori, et al., Chem. Eur. J. **21**, 15020 (2015). [6] A. Ueda, H. Mori, et al., Chem. Lett. **44**, 1538 (2015). [7] J. Yoshida, A. Ueda, H. Mori, et al., submitted.

1C12

水素結合型有機伝導体 κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ における H/D 同位体効果の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ¹, 広島市大・情報科学², FOCUS³, 東大物性研⁴)

○山本魁知¹, 兼松佑典², 長嶋雲兵³, 上田顕⁴, 森初果⁴, 立川仁典¹

Theoretical analysis of H/D isotope effect in hydrogen-bonded organic conductor κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ.¹,
Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City Univ.², Foundation for
Computational Science (FOCUS)³, The Institute for Solid State Physics,
The Univ. of Tokyo⁴)

○Kaichi Yamamoto¹, Yusuke Kanematsu², Umpei Nagashima³,
Akira Ueda⁴, Hatsumi Mori⁴, Masanori Tachikawa¹

【序論】近年森グループにより、図 1 に示すようなカテコールをテトラチアフルバレンに縮環させた H₂Cat-EDT-TTF が、水素結合により連結した有機伝導体、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 H-TTF/H-ST)、及びその重水素置換体 κ -D₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 D-TTF/ST) が開発された^[1-3]。これら分子の X 線構造は、TTF 体では H 体の R_{OO} (R_{OO}^H) の方が長く (H-TTF: 2.486(5) Å, D-TTF: 2.501(2) Å)、一方で ST 体においては D 体の R_{OO} (R_{OO}^D) の方が長い (H-ST: 2.509(8) Å, D-ST: 2.497(6) Å) ことが報告されている。この様に S/Se の置換によって同位体効果が逆転する理由を解明する事を目的に、隣接ユニットとの分子間相互作用を効果的に取り込んで選定したモデル系を用いて、水素結合中の水素の位置 (δ_{OX}) と、酸素原子間距離 (R_{OO}) に関して、量子効果を考慮した有効ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を作成した。270 K における H-ST、D-ST の X 線構造を用いた有効 PES を比較したところ、ST 体における R_{OO} の大小関係を定性的に再現する事ができた。

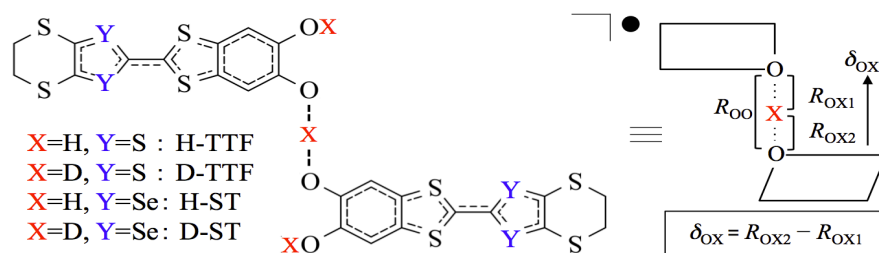


図 1. H(D)-TTF/ST の分子構造と R_{OO} 、 δ_{OX} と略図の定義

【計算詳細】計算パッケージには Gaussian09 を用いた。計算対象分子には、270 K における H-ST と D-ST の X 線構造^[1,3]から、3 ユニットの抜き出したモデルを用いた (図 2a))。手法には非制限の密度汎関数法と、H/D を区別でき、かつ原子核の量子効果を取り込む事ができる多成分密度汎関数法^[4]を採用し、ともに電子交換相関汎関数として M05-2X を用いた。電子基底関数には水素結合 [O...H...O] には 6-31++G(d,p) を、その他の原子には 6-31G(d) を用いた。水

素原子核の基底関数には 1s Gauss 型関数を用いた^[5]。

【結果と考察】まず、分子間相互作用が水素の移動に影響するか否かを確認した。1-9 分子のモデル系を用いて、それぞれの水素の移動に関するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を比較したところ、3-unit モデルで取り込んだ face-to-face の π - π スタッキングが PEC の形状に大きく影響することが明らかとなった。このことは、明らかに π 電子と水素結合ダイナミクスがカップリングしている事を示唆している。選定した 3-unit モデルを用いて、量子効果を取り込んだ有効 PEC を作成したところ、H-ST(270, 50 K)と D-ST(270 K)の構造を用いた全ての PEC でエネルギー障壁がほぼない(0.04 kcal/mol 以下)、single-well のポテンシャル形状となった。これは、H-ST(270, 50 K)と D-ST(270 K)の X 線構造において、水素結合中の水素や重水素が、重原子間の中央に位置していることと良く一致している。最後に、270 K の H-ST と D-ST の X 線構造を用いた 3-unit モデルで、 δ_{ox} と R_{oo} に関する有効 PES を作成したところ、minimum はどちらも $\delta_{ox}=0.00$ Å の位置にみられた。 $\delta_{ox}=0.00$ Å における R_{oo} の変化に伴うエネルギー変化を図 2b)に示す。二次の多項式近似により minimum を見積もった結果、H-ST では 2.42 Å、D-ST では 2.37 Å となり、実験値の R_{oo} の大小関係を定性的に再現することができた。 $R_{oo}^H > R_{oo}^D$ となるのは、共有結合 O...H(D)において、 $R_{O...H} > R_{O...D}$ となることに起因していると考えられる。

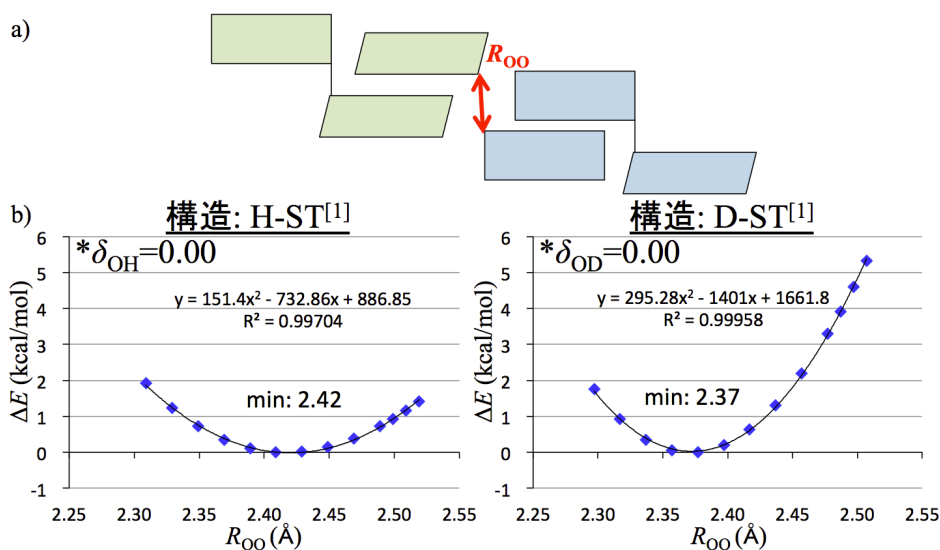


図 2. a) 3-unit モデルの略図。b) H-ST と D-ST の 3-unit モデルにおける、 $\delta_{ox}=0.00$ の位置での R_{oo} の変化に伴うエネルギー変化。

[1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344.

[2] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184–12192.

[3] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1-10.

[4] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 244105.

[5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, U. Nagashima, *Int. J. Quant. Chem.* **2006**, 106, 1465-1476.

1C13

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): アニオン置換による化学圧力効果と相転移挙動
(東大物性研¹、KEK 物構研 PF/CMRC²)

○吉田順哉¹、上田 颯¹、熊井玲児²、村上洋一²、森 初果¹

Hydrogen-bond-unit-based Organic Conductors β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆): Chemical Pressure Effect by Anion Substitution, and Phase Transition Behavior
(ISSP, The University of Tokyo¹, KEK²)

○Junya Yoshida¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

【序論】TTF(テトラチアフルバレン)を基盤とした機能性物質は、物質科学において広く注目を集めている。我々はこれまでに、TTF 骨格にカテコールが直接縮環した電子ドナー分子 Cat-TTF を用いて、水素結合と π 電子物性が強く相関した新しいタイプの水素結合型有機伝導体の合成に成功した [1-7]。これらの伝導体は、図に示すように、酸化されたドナー分子がアニオン性の水素結合[O...H...O]によって繋がれた特異なユニット構造から形成されている。

エチレンジチオ体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ (図 1a) では、水素結合部の-1 価の負電荷に対して、ドナー分子は+0.5 価に酸化されており、ユニット全体で電気的中性となっている [2-5]。一方で、エチレンジオキシ体 β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ (β' -BF₄, 図 1b) は、ユニットに加えて、BF₄⁻アニオンを含んでいる [6]。これに起因して、ドナー分子は+1 価に酸化されており、ユニット全体で+1 価となっている。興味深いことに、この伝導体はユニット内水素結合の変形を媒介とする特異な相転移を起こし、同時に劇的な分子配列変化 ($\beta' \rightarrow \alpha$) と π 電子物性変化を示すことが分かった (図 2) [6]。

さらに我々はごく最近、この β' -BF₄の対アニオン置換体 β' -ClO₄, β' -PF₆, β' -AsF₆ (図 1b) の合成に成功した。特筆すべきこととして、これらの伝導体は、対アニオンの大きさや形が異なっているにも関わらず、室温において母体の β' -BF₄とすべて同型構造を有している。そこで今回、これら4種の類縁体 β' -X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) の結晶構造と電子構造、電気伝導性、磁性を詳細に比較した。その結果、アニオン置換によって異方的な化学圧力が発生しており、これを基に相転移の起源や機構について考察したので報告する [7]。

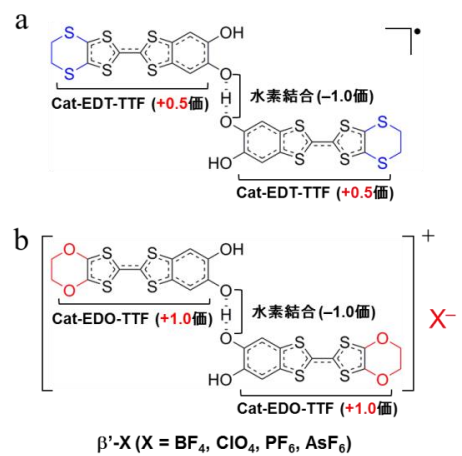


図 1 a. κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, b. β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) における水素結合ユニットの化学構造と電荷状態

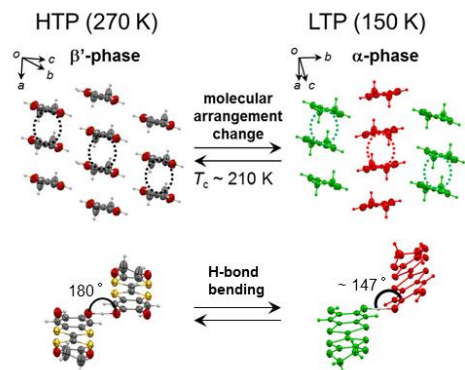


図 2 [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄の分子配列変化 ($\beta' \leftrightarrow \alpha$) を伴う相転移およびユニットの構造変化 (左; 高温相, 右; 低温相)

【結果と考察】まず初めに、4種の類縁体の電気抵抗率および磁化率を比較した。その結果、室温抵抗率 (ρ_{rt}) は $50 \Omega \cdot \text{cm}$ (β' - BF_4), $200 \Omega \cdot \text{cm}$ (β' - ClO_4), $1100 \Omega \cdot \text{cm}$ (β' - PF_6), $1700 \Omega \cdot \text{cm}$ (β' - AsF_6) であり、対アニオンサイズの増加 ($\text{BF}_4 < \text{ClO}_4 < \text{PF}_6 < \text{AsF}_6$) に伴って増加していた。また、興味深いことに、すべての結晶は室温で同型構造であるが、 β' - BF_4 以外の結晶では相転移に由来する異常が観測されなかった。また、磁化率においても β' - BF_4 以外は異常を示さなかった。

このようなアニオン置換による電子物性や相転移挙動の違いについて調べるために、放射光 X 線を用いて精密な結晶構造解析を行い、詳細な構造比較を行った。図 3 に示すように、アニオン体積の増加に伴って、ユニットセル体積 V_c が増加しており、これは b 軸のみが異方的に伸長していることに由来していると考えられる。

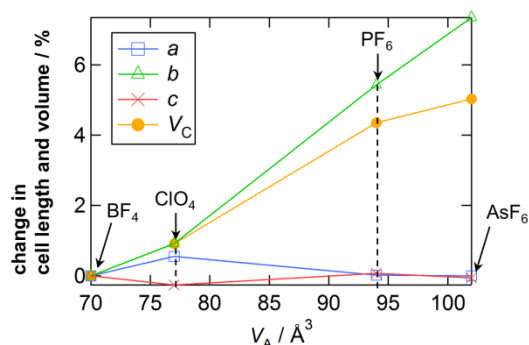


図 3 対アニオンの体積変化による結晶軸とセル体積の変化率 (β' - BF_4 基準)

この b 軸の伸長によって、伝導層内の side-by-side 方向の分子間距離 (図 4 左、赤矢印) が伸長しており、分子間の相互作用が小さくなっていることが分かった。このことから、アニオン体積の増加が負の化学圧力効果として働いており、分子間相互作用の減少に伴って室温抵抗率が上昇したと考えられる。

上述したように、これら 4 種類のアニオン置換類縁体のうち、最も小さいアニオンを有する β' - BF_4 のみが相転移を起こす。そこで、相転移とこの異方的化学圧力の関連について考察してみる。図 4 左に示したように、 b 軸方向における化学圧力によって、side-by-side 方向の分子間距離が短くなる。この side-by-side 方向の分子間距離は、温度低下に伴う格子収縮によってさらに短くなり、結果として、分子間の立体反発が強くなる。ここで、この立体反発を解消するために分子が回転し (図 4 中)、分子配列変化したと考えられる (図 4 右)。この過程において、水素結合の屈曲およびドナー分子のダイマー性の向上 (π 電子系の安定化) が分子の回転ならびに分子配列変化を促進したと現在考えている。すなわち、side-by-side 分子間相互作用と π - π 相互作用および水素結合が協同的に働くことがこの相転移の発現に重要な役割を果たしていることを今回見出した。

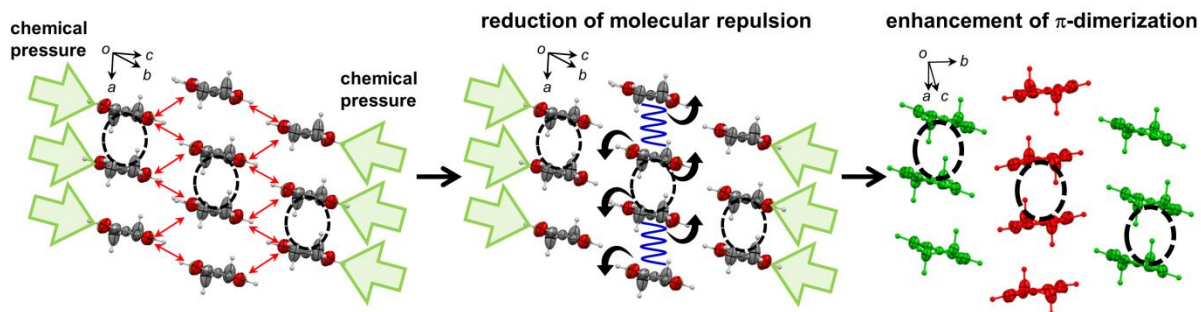


図 4 β' - BF_4 の相転移のメカニズム

【参考文献】

- [1] H. Kamo, *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 4385–4388. [2] T. Isono, *et al.*, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1344–1349. [3] T. Isono, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**, 177201. [4] A. Ueda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12184–12192. [5] A. Ueda, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 15020–15028. [6] J. Yoshida, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15557–15560. [7] J. Yoshida, *et al.*, *submitted*.

水素結合型新奇 BTBT 系有機伝導体の合成と物性

(東大物性研) ○東野 寿樹, 上田 顕, 森 初果

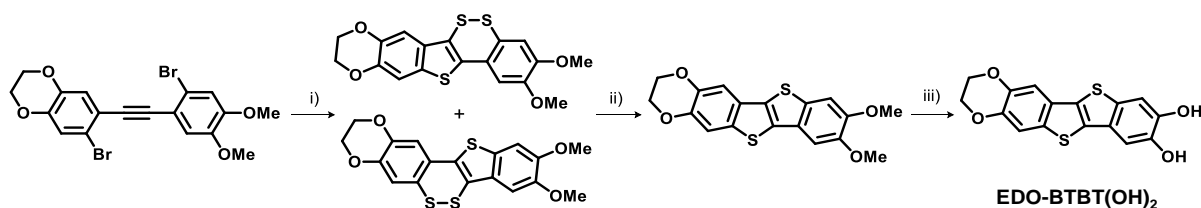
Synthesis and physical properties of novel hydrogen-bonded-BTBT-based organic conductors

(ISSP, The University of Tokyo) ○Toshiki Higashino, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は高移動度と高安定性を示す優れた p 型半導体材料として注目を集めている [1]. BTBT 誘導体を電子アクセプター材料と組み合わせた電荷移動錯体も半導体として振る舞い, 高移動度かつ大気安定な n 型トランジスタを実現する [2].

一方で, 無機アニオンとの電荷移動塩は金属的挙動を示し, 高い電気伝導度と熱電性能を与える [3]. しかしながら, この塩は一次元不安定性を抱えているため, 低温で不連続な電気抵抗ジャンプを経由して絶縁化してしまう. これを受けて, 以前我々は水素結合能を付与した誘導体 BTBT(OH)₂ を開発し, ドナー-アニオン間の水素結合形成により分子配列を制御した伝導体 β-[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ において, 電子構造の次元性向上に伴う金属相の安定化を達成した (図 1) [4]. BTBT(OH)₂ はカテコール部分構造をもつため, 我々の研究室で開発したカテコール縮合型テトラチアフルバレン (Cat-TTF) 誘導体からなる水素結合型有機伝導体 [5] についての系拡張という側面からも意義深い. 本研究では, BTBT 系伝導体における次元性のさらなる向上を狙い, 空間的自由度が高く, かつ C-H···O 型の水素結合形成が期待されるエチレンジオキシ基を導入した新規誘導体 EDO-BTBT(OH)₂ を開発した. 本発表では, ドナー分子の合成と性質, 無機アニオンと組み合わせた電荷移動塩 δ-[EDO-BTBT(OH)₂]₂ClO₄ の構造と物性について報告する.

【実験】BTBT 誘導体を経路 1 に従って合成し, 電気化学特性を CV 法で評価した. 支持電解質とともに電解酸化することで電荷移動塩を作成した. X 線構造解析によって結晶構造を明らかにし, MOPAC の AM1 モデルに基づいて分子間移動積分を求め, 強結合近似によってバンド構造を計算した. 電気抵抗率の温度依存性は四端子法で測定した.



経路 1. EDO-BTBT(OH)₂ の合成. i) *t*-BuLi, S/THF, ii) Cu, iii) BBr₃/CH₂Cl₂.

【結果と考察】合成した EDO-BTBT(OH)₂ の CV 測定の結果, 一組の準可逆な酸化波が観測され, 酸化電位は 0.72 V (vs. SCE) と見積もられた. これにより, HOMO 準位はおよそ -5.16 eV ($E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{onset}} - 4.44$) [6] と求まり, 無置換 BTBT (-5.65 eV) [3a] や BTBT(OH)₂ (-5.32 eV) [4] と比較してドナー性の向上が確認された. この結果はヒドロキシ基とエチレンジオキシ基の導入効果を反映しており, DFT 計算の結果とも良い一致を示している ($E_{\text{HOMO}} = -5.58$ eV for BTBT, -5.35 eV for BTBT(OH)₂, and -5.15 eV for EDO-BTBT(OH)₂; calculated at the B3LYP/6-31G(d) level).

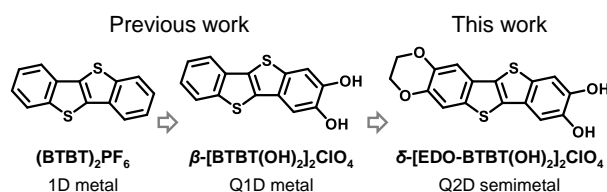


図 1. BTBT 系有機伝導体の開発動向.

$n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4$ を支持電解質に用いた電解結晶成長の結果、黒色針状結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析から、 $[\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$ の組成が確認された。結晶は三斜晶系の空間群 $P-1$ に属している。 $\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2$ 二分子と ClO_4 アニオン一分子が結晶学的に独立で、両者とも一般位置に存在している。したがって、単位格子は $\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2$ 四分子を内包している。ドナー分子のカラム構造において、分子長軸のねじれた head-to-head 積層 (twisted) と分子長軸の揃った head-to-tail 積層 (reversed) によって分子は四量化し、 δ 型配列を構築している (図 2)。このような分子配列の制御については、ドナー分子とアニオン間の水素結合とエチレンジオキシ基の空間的自由度が大きく寄与していると考えられる。すなわち、ヒドロキシ基を介する強力な $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合が head-to-head 積層を促し、エチレンジオキシ基の立体効果によって δ 型特有のねじれた積層構造が構築され、さらに、カラム間方向の $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合鎖およびエチレンジオキシ基を介する $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 水素結合鎖 (図 2b) によって、シート状の伝導層が安定化されている。

四量化によって生じたカラム内の三種類の移動積分 ($b1\sim3$) は、いずれも同等の値を示した。したがって、結晶構造の四量化は電子構造には反映されないと解釈できる。また、カラム間の斜め方向にも有意な相互作用を示し ($p/b \approx 1/4$)、先行研究の $(\text{BTBT})_2\text{PF}_6$ (1/60) [3] および $\beta\text{-}[\text{BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$ (1/7) [4] と比較して、より二次元性の強い電子構造が確認された。これに基づいて求めたバンド構造は、V 点に電子ポケット、Y 点に正孔ポケットをもつ半金属的な電子構造を示した。電気抵抗率の予備的な測定では、およそ 1 S cm^{-1} の室温伝導度と半導体的挙動が観測され、現在再評価を重ねている。以上のように、水素結合能と空間的自由度の付与により、BTBT 塩における新規な分子配列と電子構造を実現した。

【文献】 [1] K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4347. [2] a) J. Tsutsumi *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1976; b) T. Higashino *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5981. [3] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17818; b) Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3920. [4] a) 東野 他, 第 9 回分子科学討論会, **2015**, 2P035; b) 東野 他, 日本化学会第 96 回春季年会, **2016**, 2E4-47. [5] a) T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344; b) A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184; c) J. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557. [6] H. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1778.

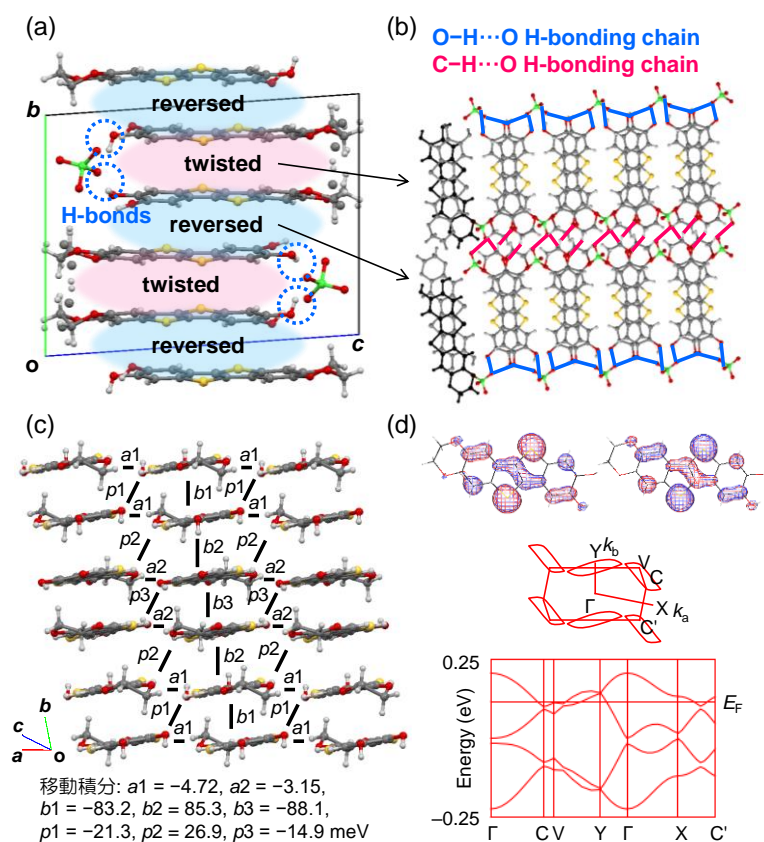
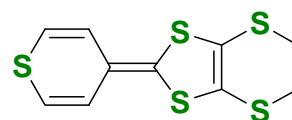


図 2. $\delta\text{-}[\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$ の結晶構造. (a) a 軸投影図, (b) b 軸投影図, (c) 分子長軸方向からの投影図と移動積分, (d) 各独立分子の HOMO 分布とバンド構造.

(京大院理¹、京大環安保²、分子研³)○石川 学^{1,2}、中野 義明^{1,2}、賣市 幹大³、大塚 晃弘^{1,2}、矢持 秀起^{1,2}Structural and physical properties of the cation radical salts of TP-EDTT with ReO_4 (¹Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., ²Agency of EHS, Kyoto Univ. ³Inst. Mol. Sci.)○Manabu Ishikawa^{1,2}, Yoshiaki Nakano^{1,2}, Mikio Uruichi³, Akihiro Otsuka^{1,2}, Hideki Yamochi^{1,2}

【序】平面形 π ドナー TP-EDTT は、硫黄原子の軌道を通じた 3 方向性の π - π 相互作用を形成可能な分子である。これを四面体形の一価陰イオン ReO_4^- との陽イオンラジカル塩をした場合、2 : 1 塩と 1 : 1 塩の 2 種が同時に生成することを過去の本討論会において報告している。[1, 2] 中でも

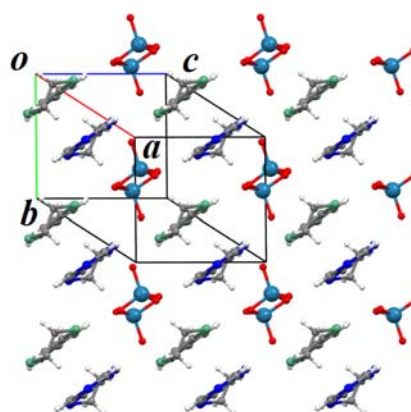
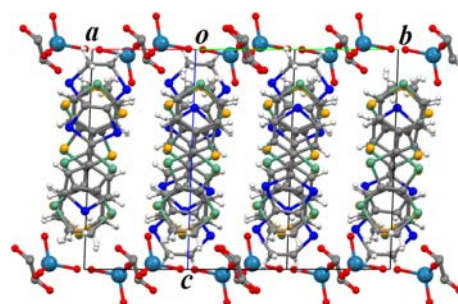


TP-EDTT

TP-EDTT 系として初の金属的挙動を示した 2 : 1 塩(図 5、図 6)について、磁性のより詳細な検討を行うために、2 : 1 塩のみを選択的に作製する条件検討を行った。その結果、4 種の新規塩として 1 : 1 塩を 1 種、結晶溶媒の異なる 5 : 2 塩を 2 種、7 : 4 塩を 1 種得た。今回、これらの結晶構造について紹介すると共に、2 : 1 塩の単結晶 ESR 測定の結果について報告する。

【結果と考察】従来の方法では、試料は PhCN と EtOH の混合溶媒からの電解法により得られていた。今回、蒸留直後の溶媒を用い、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\cdot\text{ReO}_4$ (支持電解質) をガラスフィルターで隔てられたセルの陽極側および陰極側の両方に入れた従来の条件で電解を行った所、緑色板状晶が得られた。X線構造解析の結果、これは 1 : 1 塩の多形となる新規物質であることがわかった (図 1)。そこで次に、陽極近傍のドナー濃度を陰イオン濃度より大過剰にすることで 2 : 1 塩を得ようと考えた。陰極側にのみ電解質を入れ、溶媒を通じて電解質が陽極側に拡散する最中に、室温から 5°C までの冷却も行いながら電解を行い、黒色板状晶を得た。この結晶は、X線構造解析から溶媒として EtOH を含む 5 : 2 塩、 $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2\cdot(\text{EtOH})$ であると推定された (図 2)。混合溶媒に EtOH より大きな 2-PrOH を用いると、結晶溶媒として水を含むと考えられる黒色ブロック状晶 $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ が得られた (図 3)。さらに異なるアルコールとして 1-Pentanol を用いた所、溶媒を含まない $(\text{TP-EDTT})_7(\text{ReO}_4)_4$ が得られた

(図 4)。上記一連の試料作製検討の結果から、TP-EDTT と ReO_4 とは、電極近傍のドナー : 陰イオン濃度の調整や溶媒の選択によって組成の異なる多様な分子配列を形成することが明らか

図 1. $(\text{TP-EDTT})\text{ReO}_4$ の結晶構造 (Triclinic, $P1$)図 2. $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2\cdot(\text{EtOH})$ の結晶構造 (Triclinic $P1$)

かとなった。しかしながら現在、2:1塩を選択的に合成可能な条件を決定するには至っていない。そのため、過去に得られている2:1塩の試料について、単結晶ESR測定から磁性の検討を行った。図5に示す様に、2:1塩中には、硫黄原子を青と緑で色分けした、異なる独立分子によって形成されたドナー層が2種存在している。ドナー積層方向(b^* 方向)に磁場を印加して測定したスピン磁化率の温度変化を図6に示す。スピン磁化率は、85 K近傍に極小を持ち、スピン成分が2種類存在している事を示唆している。これは、結晶中に異なる2種のドナー層が存在する事とよく対応しており、過去の静磁化率の結果とも共通の特徴となっている。スピン磁化率のモデルフィッティングを行った結果、全温度域で2種のSinglet-Tripletモデルでもフィット可能であり、高温状態が不良金属状態である可能性が示唆された。

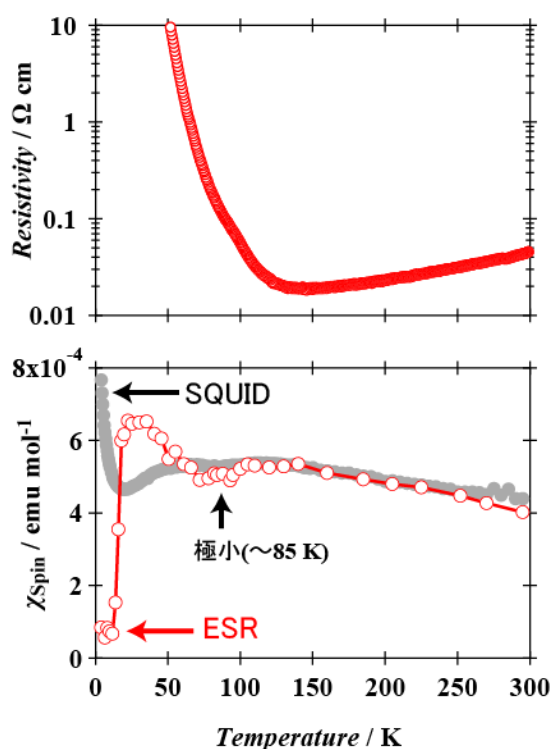


図 6. (TP-EDTT)₂ReO₄ の比抵抗挙動、およびスピン磁化率 (ESR)と静磁化率(SQUID)の温度変化。

《参考文献》

- [1] 西駿明 et al., 第4回分子科学討論会 2010 大阪 2C19
- [2] 御田尚美 et al., 第5回分子科学討論会 2011 札幌 1P046

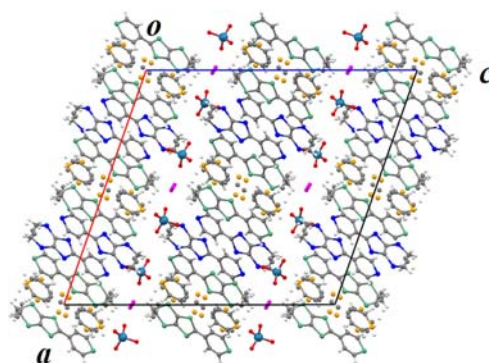


図 3. (TP-EDTT)₅(ReO₄)₂ · n(H₂O)の結晶構造 (Monoclinic C2/c)。連続したドナー層はクロスシート構造を形成している。

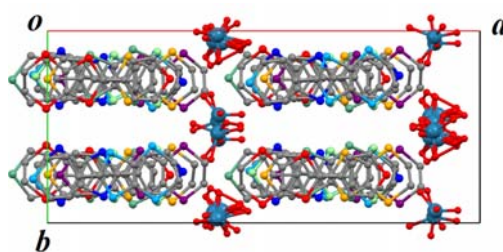


図 4. (TP-EDTT)₇(ReO₄)₄ の結晶構造 (Monoclinic Cc)

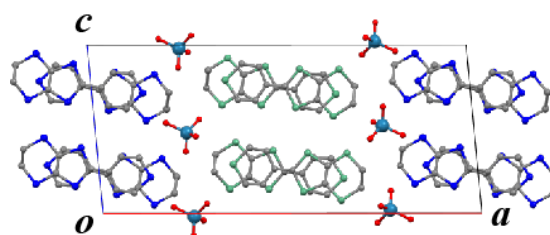


図 5. (TP-EDTT)₂ReO₄ の結晶構造 (Monoclinic P2₁/c)。

(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}の超伝導特性

(阪大院理) ○西山史桂, 今城周作, 杉本匡隆, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩

The superconducting states of (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}○Fumiyoshi Nishiyama, Shusaku Imajo, Masataka Sugimoto,
Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序論】 従来から、 κ -(BEDT-TTF)₂X の物質群は、化学的または物理的圧力によるバンド幅の変化によって電子構造の変化がもたらされることが知られている。しかしここ数年、これら κ -(BEDT-TTF)₂X の物質群に対して、FET を用いたキャリアドーピングによって Mott 絶縁体を超伝導状態に変化させる、あるいは X 線照射によって結晶に disorder を導入することで Mott 転移近傍の電子構造を変化させる、といった圧力によらないアプローチからの研究も報告されている[1][2]。

本研究では (EDT-TTF)₄ [Hg₃I₈]_{1-x} を取り上げた[3]。非対称ドナーである EDT-TTF は β 型に配列している。また、アニオン鎖 Hg₃I₈ は disorder 構造をもつことがあり、ちょうど向きが逆の関係になっている、占有率の多い鎖(major chain)と、少ない鎖(minor chain)と呼ばれるものが同一箇所を占める(Figure 1)。ただし、試料によっては major subchain と minor subchain の占有率の和は 1 とはならず、 $1-x$ (x は vacant positions) となることもある[4]。

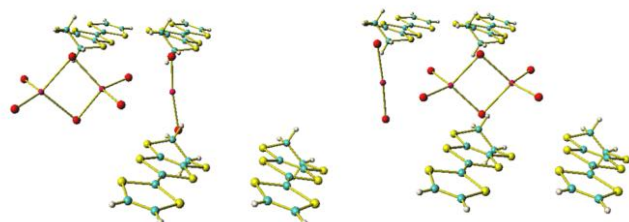


Figure 1 minor subchain major subchain

この系では、アニオン鎖 Hg₃I₈ の disorder 構造の変化が絶縁体から超伝導体までの変化をもたらす。 $x=0$ の結晶にはアニオン鎖が order している結晶と disorder している結晶の 2 つが存在し、前者は絶縁転移するが、後者は超伝導転移する[5]。 $x=0.01 \sim 0.02$ の結晶は常圧では絶縁体、 $x \sim 0.03$ の結晶は常圧で比較的高い超伝導転移($T_c = 8.1$ K)をもつことが報告されており、私たちでも再現している。今回この系に対して種々の物性測定を行った。

【実験】 電解法を用いて(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}の結晶作成を行った。 $x = 0.01$ の結晶は 20°C~30°C、 $x = 0.02 \sim 0.03$ の結晶は 4°C~16°C で作成した。H 型セルを使用し、定電流法(0.5 μ A)を用いた。圧力下電気抵抗測定は、カーボンペーストを用いて、四端子法によって行い、圧力媒体にダフニー 7373 を用いた。熱容量測定は緩和法により、絶縁体は 6 ピース、超伝導体は 1 ピースで測定した。X 線構造解析には Rigaku

R-AXIS/FR-E を用いて測定し、yadokari で解析した。なお、本研究で作成した結晶①と結晶②については詳細な報告はないが、結晶③は論文[4]で報告されている結晶とほぼ同じものである(Table 1)。

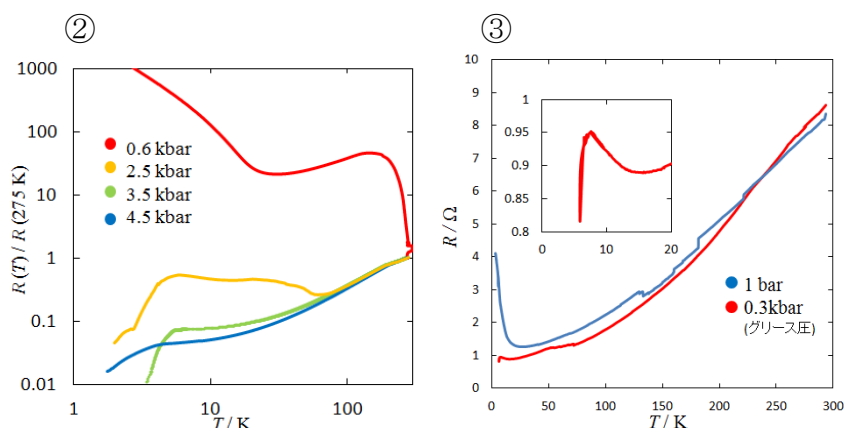


Figure 2 結晶②、③の電気抵抗測定

Table 1 結晶学データ

結晶	①	②	③ [4]
転移温度	$T_c = 4.0$ K	$T_{M-I} \sim 20$ K	$T_c = 7.5$ K / 0.3kbar
a (Å)	12.7375(5)	12.7491(2)	12.7608(8)
b (Å)	14.1248(7)	14.0878(3)	14.0790(8)
c (Å)	18.1296(6)	18.1310(4)	18.1161(11)
α (deg)	106.164(7)	105.846(7)	105.826(2)
β (deg)	92.547(7)	92.631(7)	92.567(2)
γ (deg)	97.348(7)	97.313(7)	97.383(2)
V (Å ³)	3096.1(3)	3096.10(16)	3094.6(3)
Z	2	2	2
$R[I > 2\sigma(I)]$	0.060	0.051	0.046
major position	0.86	0.94	0.945
minor position	0.14	0.05	0.036
total occupancy	1.0	0.99	0.981
vacant positions, x	0	0.01	0.019

【結果】

Figure 2 には $x \sim 0.01$ の結晶②と $x \sim 0.02$ の結晶③の電気抵抗が示されている。結晶②はグリース圧では超伝導転移しないが、結晶③はグリース圧で超伝導転移している。このことから x の値が大きくなるほど超伝導状態を発現するのに必要な圧力は小さくなっていくことがわかる。

Figure 3 には disorder 構造をもった $x \sim 0$ の結晶①と結晶②の 0 T 下、EDT-TTF 二つあたりでの熱容量測定の結果が示されている。結晶①は超伝導体であるため、通常、その熱容量は極低温では 0 に近い値に漸近するはずである。しかし、極低温で緩やかなアップターンをもち 0 に漸近しなかった。結晶②も、結晶①よりは極低温で熱容量が小さくなるものの同じような傾向を示した。当日は磁場下での熱容量測定の結果も発表する予定である。

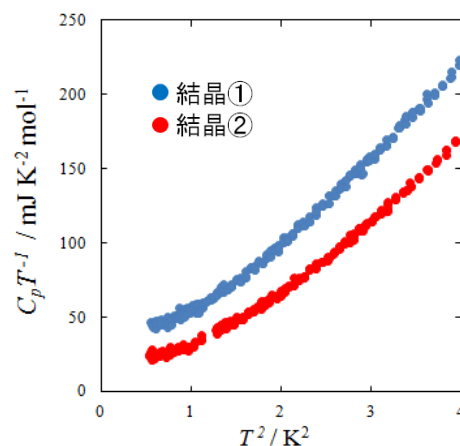


Figure 3 結晶①、②の熱容量測定

本物質は圧力効果によらないで電子構造の変化が起きている可能性がある。キャリアドーピングあるいは disorder が系に与える影響を調べるうえで、本物質の物性研究が有機超伝導体にとってまた違った別のアプローチを与えるかもしれない。

【参考】

- [1] Hiroshi M. Yamamoto *et al.*, *Nat. Commun.* ncomms3379 **2013**.
- [2] K.Sano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 104,217003 **2010**
- [3] Elena I. Zhilyaeva *et al.*, *Synth.Met.* **2004**, 140 (2-3), pp 151-154
- [4] Elena I. Zhilyaeva *et al.*, *Cryst. Growth. Des.* **2007**, 7 (12), pp 2768–2773
- [5] F. Nishiyama *et al.*, 第 9 回分子科学討論会 ポスター発表 2P038 **2015**

1C17 PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃ カチオン及びその[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性

(阪大院・理)○坏広樹, 中澤康浩

Structures and properties of PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃ cation and its [Ni(dmit)₂] salt

(Osaka Univ.) ○Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序】私達は今まで、安定有機ラジカルに-SO₃⁻基を導入してアニオンとし、これを対アニオンとする TTF や BEDT-TTF (ET)錯体を作成し、その構造と物性について報告してきた。しかし、これらの塩では今の所伝導電子と磁性電子との顕著な相互作用は現れていない。一方、PO ラジカル (2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) 誘導体アニオンの塩では最近、アニオン層の分極が伝導層の電子構造に影響を与える例がいくつか出てきた。これらは主に2つに分類でき、一つはκ-β⁻-(ET)₂A1 (**1**)を代表とするもので、今まで3種得られている。もう一つは2014年の分子科学討論会で報告したα-(ET)₂A2·3H₂O (**2**)である。**1**では図1左に模式図を示したが、アニオン層内ではアニオンはすべて同じ方向を向き分極しているが、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層は逆を向いていて、結晶全体では分極は打ち消されていた。負電荷に囲まれたドナーA層とラジカルに囲まれて負電荷からは遠いドナーB層の2種があり、両層の価数が異なるセルフドーピングが起きていた。**2**では図1右に模式的に示した通り、アニオン層内でアニオンは同じ方向を向き分極していて、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層でもアニオンはほぼ同じ方向を向き、結晶全体に渡り分極していた。このような塩ができる理由は定かではないが、PO ラジカルを含む塩でよく得られている。さて我々は今回、PO ラジカルを含む構造の似たカチオン(**C1**)の合成に成功し、[M(dmit)₂]塩(M = Ni, Pd)を得ることができたので報告する。

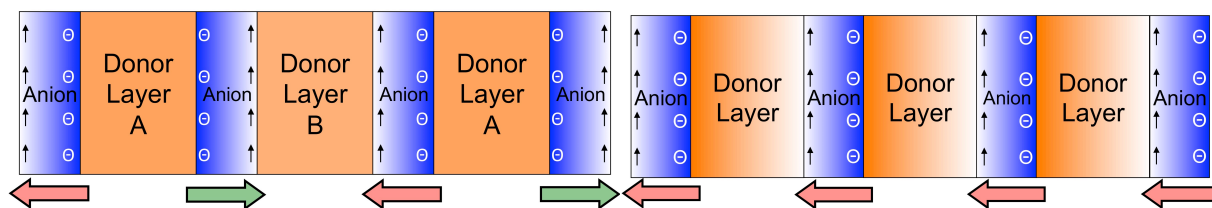
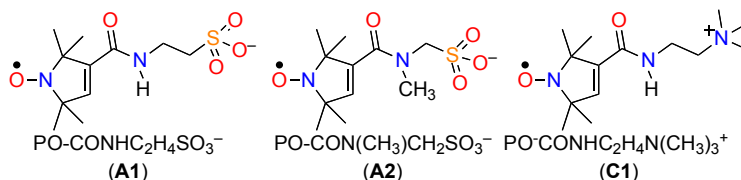


図1. 分極アニオン層を有する結晶 **1**(左)および **2**(右)の結晶構造の模式図

【結果と考察】塩化メチレン中で PO-COOH, H₂NC₂H₄N(CH₃)₃Cl·HCl, DCC, DMAP を10日から1ヶ月ほど攪拌することにより目的カチオン **C1** を塩化物として得た。収率は38%であった。潮解性を示したため、結晶をキャピラリーに封管して X線構造解析を行った(*R* = 6.5%)。分子構造を図2

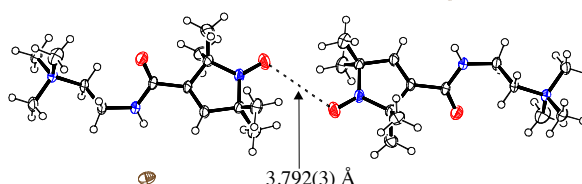


図2. (**C1**)Clの構造

に示す。スピン中心間に接触があり(図 2)、SQUID 測定の結果、Curie-Weiss 則にフィットすると、 $C = 0.377 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -2.1 \text{ K}$ となり、反強磁性相互作用が見られた。

アセトニトリル中で(C1)Cl と $(n\text{-Bu})_4\text{P}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ との電解を行ったところ、黒色針状晶が得られ、X 線構造解析の結果、 $\text{C1}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**)であることが判った ($R = 6.9 \%$)。結晶構造を図 3 に示す。図 4 に

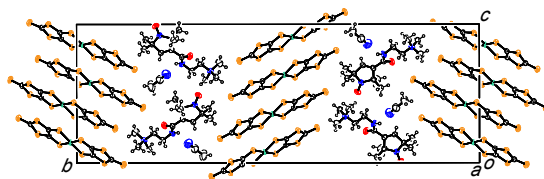


図 3. $\text{C1}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**)の結晶構造

アクセプター配列を示した。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は 2 次元伝導層を形成している。BAA'B'の 4 量体を組んでいて、4 量体どうしは分子長軸方向に 1/4 ほどスリップしていることから、電子が 4 量体内で対形成していると考えられ、バンド絶縁体であることを示唆する。磁化率の測定を行った。結果を図 5 に示す。室温ではほぼ 2 つスピンがあることが図 5a より分かり、カチオンのラジカル上だけでなく、アクセプター層の上にもスピンがあることが分かる。低温ではスピン濃度はほぼ 1 になっていることから、低温ではラジカル上のスピンが優勢だとして 2-4 K で

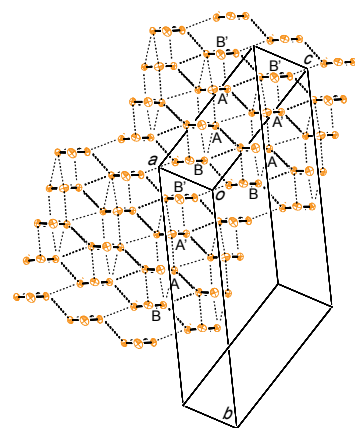


図 4. **3** の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列

フィットしたところ、 $C = 0.313 \text{ emu K/mol}$, $\theta = +0.08 \text{ K}$ であった。これをラジカル上のスピンとみなし、全体から差し引いた残りを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 層のスピンとし、図 5b に示した。Curie-Weiss 則にフィットすると、 $C = 0.378 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -35.8 \text{ K}$ であった (図 5b の赤線)。低次元磁性体のようなブロードピークが低温で無いのは不思議である。詳細は当日報告する。さて、カチオン層の構造を見てみると、 c 軸に沿って $\uparrow\downarrow$ のように並んでいて、分極が残っているが、アクセプター層を挟んだ隣の層では分極が逆を

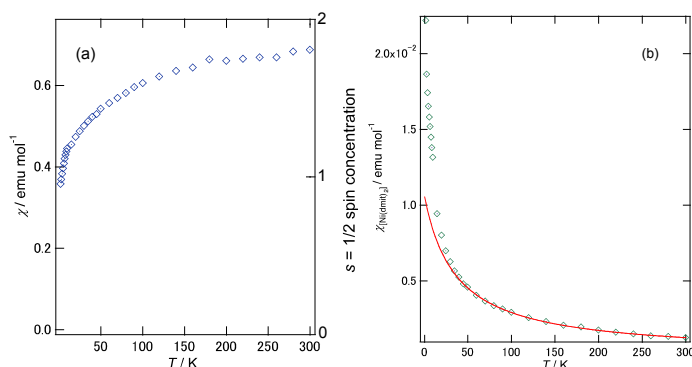


図 5. **3** の磁化率の温度依存。(b)は $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 上のスピン。

向いていて、結晶全体には分極は残っていないことが分かる。模式図を図 6 に示した。

アセトニトリル中で(C1)Cl と $(n\text{-Bu})_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ との電解を行ったところ、黒色針状晶が得られ、X 線構造解析の結果、 $\text{C1}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**4**)であることが判った ($R = 7.9 \%$)。Ni 塩とは同型ではないが、同様の分極構造(図 6)を有していた。これらは新しい分極様式と言える。構造の詳細および物性については当日報告する。

本研究は (公財) 村田学術振興財団研究助成により行われた。

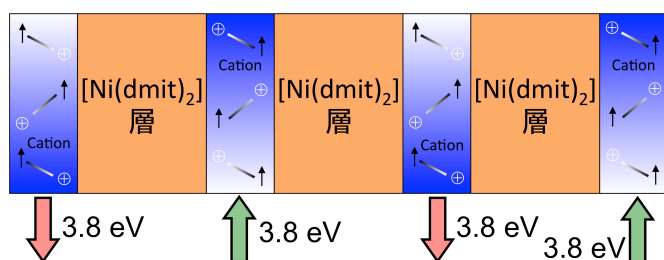


図 6. **3** の結晶構造の模式図

交差シクロファンドナーのイオンラジカル塩における直交する結晶軸間の抵抗の相互スイッチング

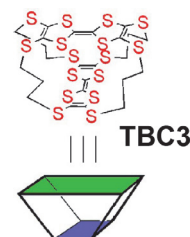
(¹名大院理・²名大物国セ・³神奈川大理)○松下未知雄¹・殿内大輝¹・阿波賀邦夫^{1,2}・菅原正³

Mutual conductivity switching between two orthogonal crystal axes in an ion radical salt of a cyclophane donor induced by current loading

(¹Dept. of Chemistry & ²RCMS, Nagoya Univ., ³Dept. of Chemistry, Kanagawa Univ.)

Michio M. Matsushita¹, Daiki Tonouchi¹, Kunio Awaga^{1,2}, Tadashi Sugawara³

【序】有機導電体の結晶において、構成分子の内部自由度に基づき、外部からの刺激に対応して個々の分子の構造が変形し、それによって導電性や磁性などの電子物性が変化する系が構築できれば興味深い。2つの TTF 骨格が互いに直交するように4本のアルキル鎖で固定された交差シクロファンドナー **TBC3** のイオンラジカル塩 **TBC3·Br(TCE)₂** においては、室温付近ではともに平面的な2つの TTF 骨格の一方が 170 K 以下で大きく屈曲(図 1b)するこ



とで結晶格子が四方晶系(高温相)から単斜晶系(低温相)へと変化し、それに伴い抵抗値が約10分の1に変化する[1,2]。この低温相において、高温相の等価な *a*, *b* 軸に相当する2つの直交した方向(*a*, *c* 軸方向、以後 *a'*, *b'* 軸と表記)に交互に電流を印加することで低温相の軸方向を誘導・相互変換するとともに、抵抗値を可逆的に制御することを試みたので報告する[3]。

【実験】イオンラジカル塩 **TBC3·Br(TCE)₂** は、*n*-Bu₄N·Br を電解質として含む 1,1,2-トリクロロエタン(TCE) 溶液を電解質として、**TBC3** を定電流条件で陽極酸化することにより調製した。得られた両四角錐型の結晶を長軸方向に対して垂直に劈開し、四角板状の試料の四隅にそれぞれ金線を金ペーストで取り付けた(図 1d)。この試料をクライオスタット(QDJ PPMS)に導入し、2ch ソースメータ(Advantest R6245)を用い、2組の対角方向にそれぞれ電流印加・抵抗測定を交互に行った。さらに、この試料をガラスキャピラリー上に固定し、単結晶 X 線回折計(Bruker APEX)にマウントして、電流の ON/OFF による回折パターンの変化を観察した。

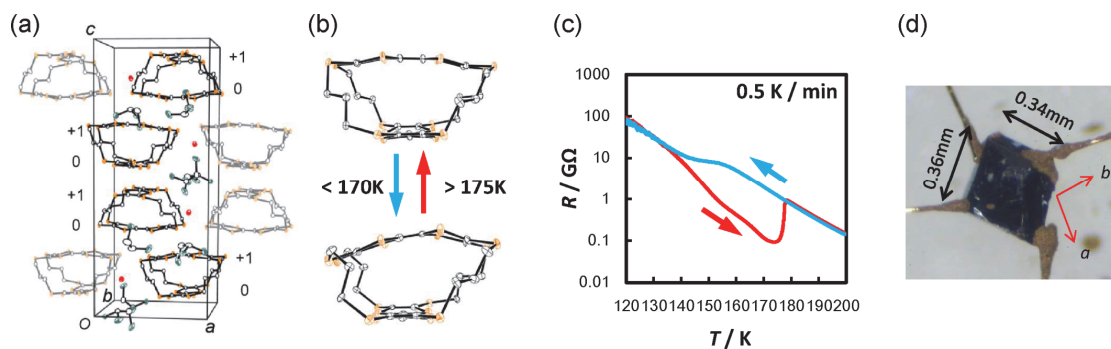


図 1 **TBC3·Br(TCE)₂** の構造転移と抵抗変化 (a) 高温相の結晶構造(高温相)^[2] *Tetragonal, P4₁*, *a* = *b* = 12.327(1), *c* = 29.663(2) Å, *V* = 4507.0(4) Å³, *Z* = 4, (b) 高温相と低温相の分子構造、(c) 転移温度付近の抵抗の温度依存性(*c* 軸方向)、(d) *a'*, *b'* 軸方向の抵抗測定、

【結果と考察】得られた試料について、200K から 120K の範囲で抵抗の温度依存性を測定した結果を図 1c に示す。基本的に熱活性型であるが、170K 付近以下で約 1 桁の抵抗減少がみられるとともに大きな温度ヒステリシスが観察された。また、掃引速度への依存性があり、急冷すると高温相を保持した過冷却状態となった。これらの挙動は文献と一致した[1,2]。この際、活性化エネルギーは高温相では a 軸、 b 軸方向とも 0.24eV であったが、低温相ではそれぞれ 0.18eV 及び 0.21eV となり、ともに小さくなるものの非等価性が発現した。

この非等価性を電流の印加によって誘導する目的で、低温相(170 K)において以下の実験を行った。①試料の a' 軸方向と b' 軸方向の抵抗値をそれぞれ小さな電圧(10 mV)で測定、②一方に大電流を印加($\pm 10\ \mu\text{A}$ Sweep)、③もう一度両方向の抵抗を小さな電圧で測定、④②とは別の方向に大電流を印加、以降、①～④の操作を繰り返した。その結果、電流を流した方向に抵抗が低下し、他方の抵抗が上昇する挙動が繰り返し見られた(図 2)。この際、一方向にのみ一定電流を印加し続けた場合には顕著な抵抗変化は見られなかった。

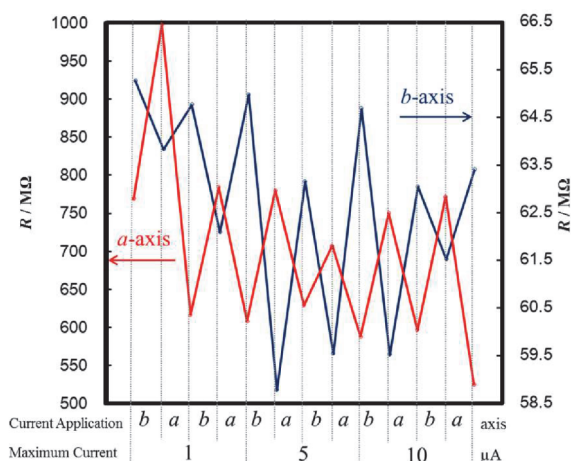


図 2 TBC3·Br·TCE₂ の抵抗の交互スイッチング (測定電圧:10 mV)

低温相への変化においては、一方の結晶軸方向の分子間が接近し、伝導経路が形成されて低抵抗化する一方、他方は高温相と同程度の抵抗を保持すると考えられ、重なり積分の計算結果からも支持される。但し、軸の変化方向は四方晶系における a 軸と b 軸方向に対して等しく可能性があるため、実際には結晶中の微小な領域によってその方向が異なるモザイク状となることが X 線結晶構造解析から明らかになっている。電流印加を行った場合、高抵抗な領域により大きな電圧が掛かるため、構造変化に必要なエネルギー(温度上昇)が獲得される一方、一旦低抵抗となった領域ではこのような変化が起こらなくなるため、次第に電流印加方向が低抵抗な構造に偏るものと考えられる。

この電流印加による構造変化を明らかにするため、低抵抗状態(160 K)において電流印加の ON/OFF それぞれの状態での X 線振動写真を撮影した(図 3)。この実験からは期待されたような格子長の変化は観察されていないものの、複数の回折点に強度の変化が観察されており、現在検討を行っている。

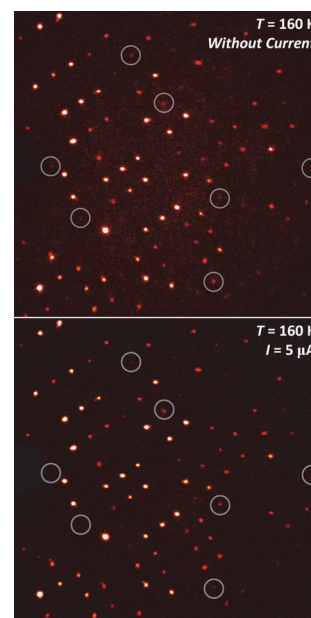


図 3 TBC3·Br·TCE₂ の X 線振動写真 (Mo k_{α} , $\Delta\omega = 0.2^{\circ}$)

【参考文献】

- [1] J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, *et al*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 61-76 (1997)
- [2] Michio M. Matsushita, Tadashi Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12450-12451 (2005)
- [3] 殿内大輝, 松下未知雄, 阿波賀邦夫, 菅原正, 分子科学討論会, **10**, 2P048 (2016).