

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)

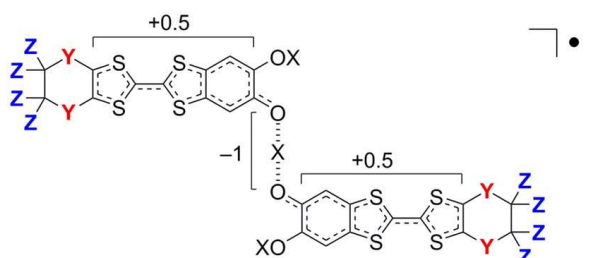
○上田 颯¹、熊井玲児²、村上洋一²、森 初果¹

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

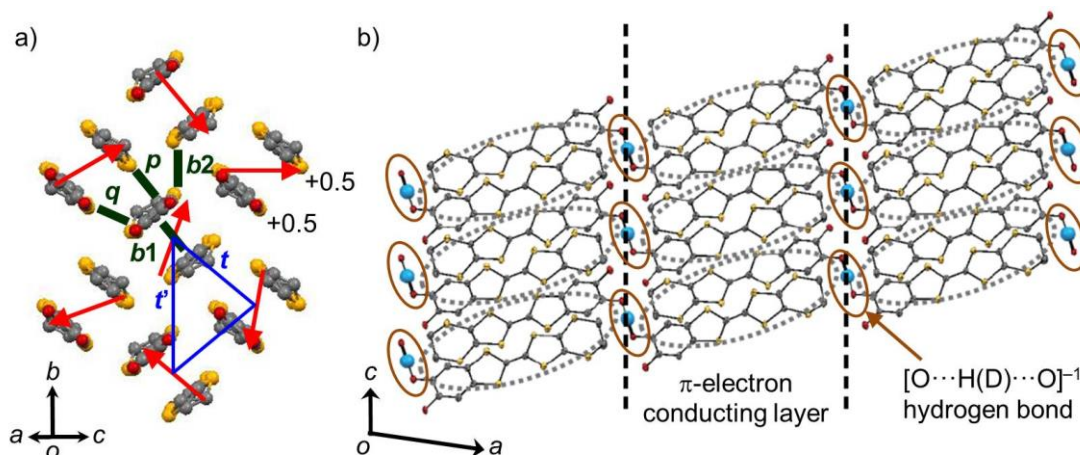


図 2. 純有機伝導体 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ($X = \text{H}$: **H-EDT**, $X = \text{D}$: **D-EDT**) における a) 二次元三角格子型の電気伝導層と b) その配列様式 (室温下)

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 κ - $X_3(\text{Cat-EDT-}d_4\text{-TTF})_2$ ($X = \text{H: H-EDT-}d_4$, $X = \text{D: D-EDT-}d_4$) およびエチレンジセレン (EDSe) 基を有する類縁体 κ - $X_3(\text{Cat-EDSe-TTF})_2$ ($X = \text{H: H-EDSe}$, $X = \text{D: D-EDSe}$) 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。そこでまず、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。

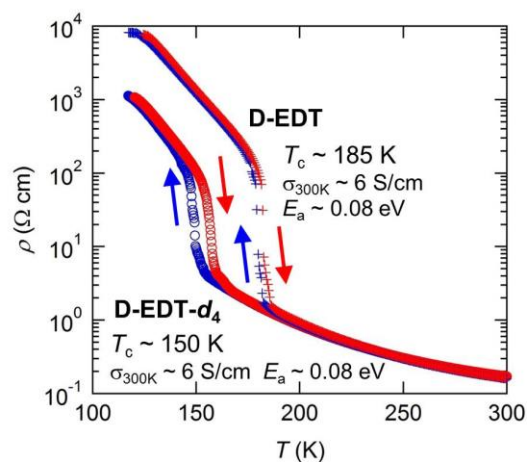


図 3. $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 体 **D-EDT** と **D-EDT- d_4** の電気抵抗率の温度依存性

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.