

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 顕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]。

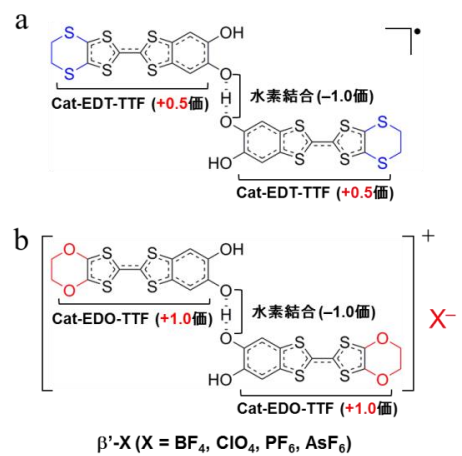


図 1 a. κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, b. β' -[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]X (X = BF₄, ClO₄, PF₆, AsF₆) における水素結合ユニットの化学構造と電荷状態

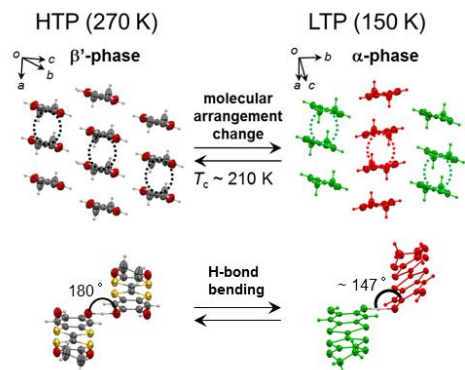


図 2 [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄の分子配列変化 ($\beta' \leftrightarrow \alpha$) を伴う相転移およびユニットの構造変化 (左; 高温相, 右; 低温相)

【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。

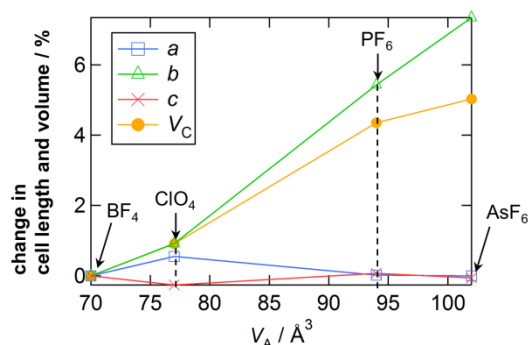


図 3 対アニオンの体積変化による結晶軸とセル体積の変化率 (β' - BF_4 基準)

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。

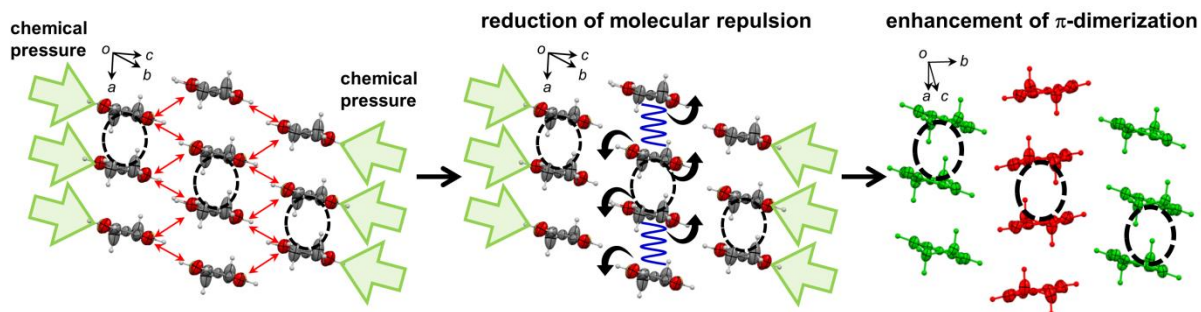


図 4 β' - BF_4 の相転移のメカニズム

【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*.