

半導体－絶縁体転移を示す新規カテコール-TTF系 水素結合型電荷移動塩の合成と構造、物性

¹東大物性研, ²KEK物構研PF/CMRC

○上田 顕¹, 熊井玲児², 村上洋一², 森 初果³

Synthesis, structures, and properties of catechol-TTF-based novel hydrogen-bonded charge-transfer salts exhibiting a semiconductor-insulator transition

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

¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

²CMRC and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

【Abstract】 We explore a new type of organic conductors having hydrogen-bond dynamics. In this work, by using catechol-fused ethylenedithiotetrathiafulvalene, H₂Cat-EDT-TTF, novel hydrogen-bonded charge-transfer salts, β -(H₂Cat-EDT-TTF)₂A [A = BF₄, ClO₄, ReO₄], were successfully synthesized. The BF₄ and ClO₄ salts are isostructural semiconductors at room temperature. They have a β -type two-dimensional conducting layer, where the donor molecules, H₂Cat-EDT-TTF^{+0.5}, are uniformly arranged in the stacking direction. Furthermore, in the interlayer directions, there are hydrogen bonds between the donor molecule and counter anion through the catechol hydroxyl groups. On cooling, these salts exhibit a semiconductor-insulator transition. A low-temperature X-ray analysis of the ClO₄ salt suggests that charge ordering occurs in the conducting layer, accompanied by the displacement of the hydrogen-bonded proton. In this presentation, the synthesis, structures, and physical properties of these salts will be reported, to discuss the origin and mechanism of this phase transition.

【序】 我々のグループで開発に成功した κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H, D] (Fig. 1a) は, +0.5 価のドナー分子が [O...H(D)...O]⁻¹ 型の水素結合で連結された超分子構造からなる新しい有機伝導体である [1-4]. 水素結合中の (重) 水素のダイナミクスと伝導層内の π 電子相互作用が連動することで, 特異な π 電子物性スイッチング現象 [2-4] や量子液体状態 [5] を示す.

今回, 同様のドナー分子を基盤とした新規有機伝導体として, β -(H₂Cat-EDT-TTF)₂A [A = BF₄, ClO₄, ReO₄] (Fig. 1b) の合成に成功し, その構造, 物性を調査した. これらはドナー・アニオン間に水素結合を有しており, 特に, BF₄ 塩, ClO₄ 塩は同形であることが分かった. 低温下で, 電荷秩序に起因する半導体－絶縁体転移を示し, これに伴いドナー・アニオン間の一部の水素結合プロトンが変位していることが示唆された.

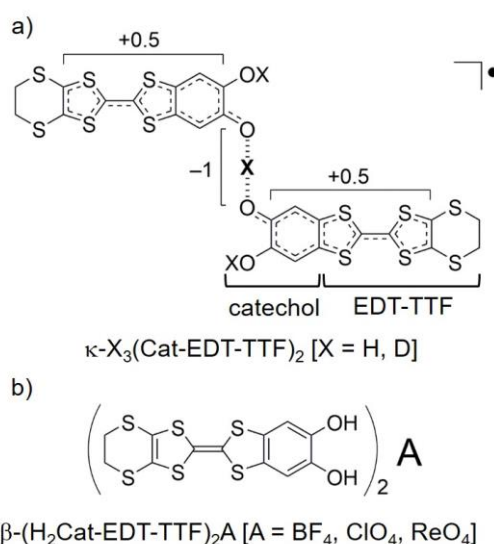


Fig. 1. Chemical structures of a) κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H, D] and b) β -(H₂Cat-EDT-TTF)₂A [X = BF₄, ClO₄, ReO₄]

【方法】 3種類の新規電荷移動塩 $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{BF}_4$ ($\beta\text{-BF}_4$), $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ClO}_4$ ($\beta\text{-ClO}_4$), $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ReO}_4$ ($\beta\text{-ReO}_4$) の単結晶は、ドナー分子 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [6] と対応するテトラブチルアンモニウム塩をクロロベンゼン-エタノール混合溶媒に溶解させ、定電流電解を行うことで得られた。得られた単結晶を用い、X線構造解析ならびに電気抵抗率・磁化率の測定を行った。

【結果・考察】 室温下における単結晶 X線構造解析の結果、いずれの化合物もドナー：アニオン比が 2:1 の電荷移動塩であることが分かった。中でも、 $\beta\text{-BF}_4$ と $\beta\text{-ClO}_4$ は同形であり、ドナー分子は 1 分子独立で電荷は +0.5 価である。Fig. 2a に示すように、これらの塩は、従来の BEDT-TTF 塩と同様に、ドナー分子からなる二次元伝導層と対アニオンからなる絶縁層が交互に並んだ構造を有している。ドナー分子と対アニオンの間には、 $\text{O-H}\cdots\text{F}$ 型 ($\beta\text{-BF}_4$) あるいは $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 型 ($\beta\text{-ClO}_4$) の水素結合が存在し (Fig. 2a, blue-colored regions), 伝導層同士を連結している。

伝導層内の配列様式は β -型で、ドナー分子は積層 (b 軸) 方向にユニフォームにスタックしている (Fig. 2b)。電気抵抗率の温度依存性を測定したところ (Fig. 2c), これらの塩は室温付近ではとも半導体的振る舞いを示すが、冷却すると絶縁体化することが分かった。相転移温度 T_c は、 $\beta\text{-BF}_4$ で ~ 140 K, $\beta\text{-ClO}_4$ で ~ 180 K であり、 $\beta\text{-ClO}_4$ の方が 40 K ほど高い。さらに、 $\beta\text{-ClO}_4$ の低温相における結晶構造を調べたところ、二次元伝導面内で電荷秩序が発生しており、これによって絶縁体化したと考えられる。興味深いことに、電荷秩序化に伴い、ドナー・アニオン間の一部の $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合部のプロトンが変位していることが示唆された。本発表ではこれらの詳細を報告し、この半導体-絶縁体転移の起源やメカニズムについて考察する。

【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] A. Ueda, H. Mori, *et al. Chem. Eur. J.*, **21**, 15020 (2015).
- [4] A. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 1181 (2017).
- [5] M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, *et al. Nature Commun.*, **8**, 1821 (2017).
- [6] H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, H. Mori, *et al. Tetrahedron Lett.*, **53**, 4385 (2012).

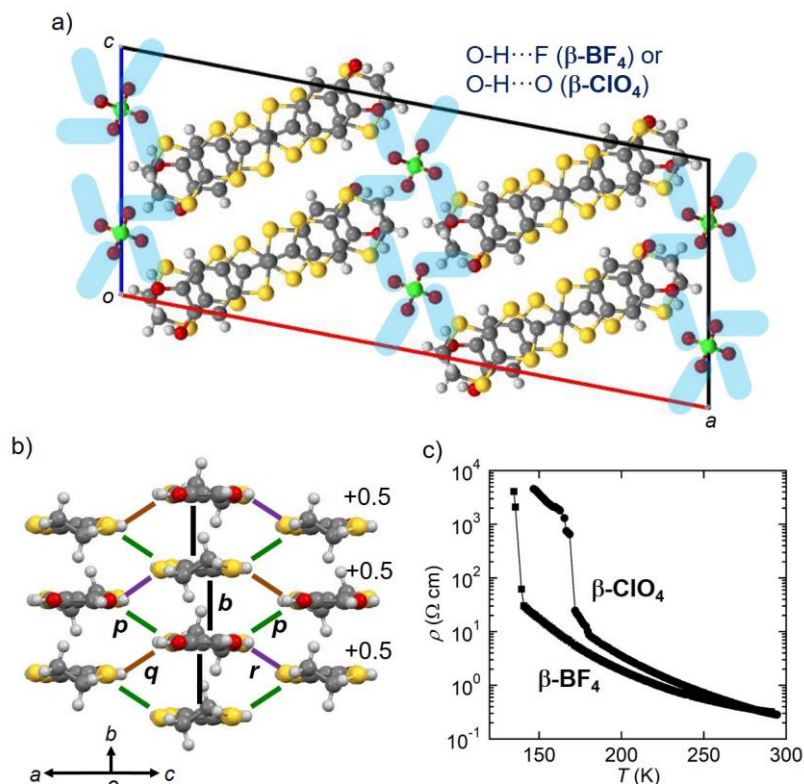


Fig. 2. Structure and properties of $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{BF}_4$, $\beta\text{-BF}_4$, and $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ClO}_4$, $\beta\text{-ClO}_4$. a) Packing structure, b) donor arrangement, and c) temperature dependence of electrical resistivity.