

2P049

新規有機伝導体 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](alkyl alcohol)_xの合成と物性

(長岡技科大)○眞保 和希, 今久保 達郎

1. 序

BEDO-TTFのTSeF誘導体であるBEDO-TSeF[1]と世界初の有機超伝導体を生み出したTMTSeFのハイブリッド体である非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF は、 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](cyclic ether)の組成で表される結晶系において、結晶溶媒分子の大きさや形状の変化を利用することにより、超伝導転移温度を制御することが可能であることがわかっている[2]。今回我々は、水酸基を含むアルコール類を結晶溶媒に用いたカチオンラジカル塩の合成を系統的に行い、結晶溶媒に含まれる官能基の違いが結晶構造や電子物性に及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

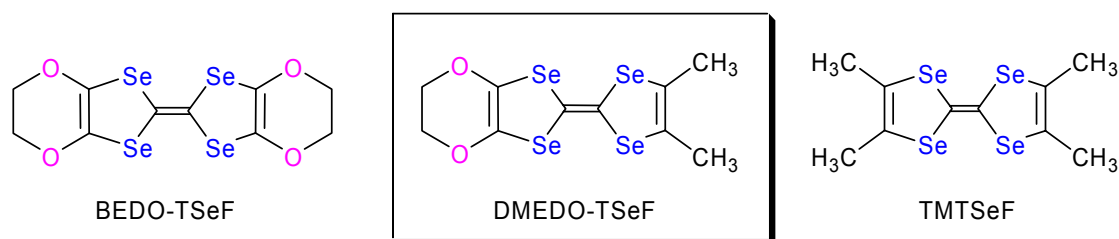


図1. 非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF とその関連分子の構造

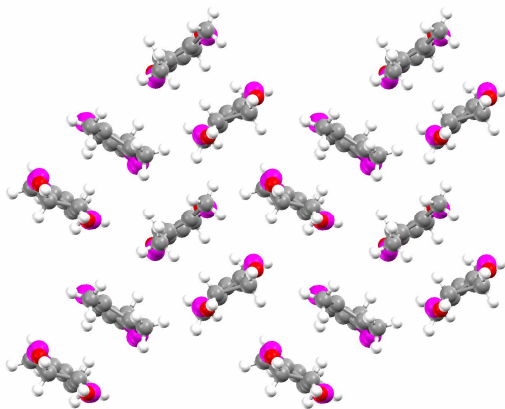
2. 結果と考察

カチオンラジカル塩の結晶作成は、中性ドナーDMEDO-TSeF と平面四配位型の対アニオンAu(CN)₄⁻を含む溶液を、極性を反転させながら電気分解することで行った。今回は、結晶溶媒としてEtOH、1-BuOH、1-PrOH、2-PrOH、*c*-PenOH (= cyclopentanol)の5種類について検討を行っている。EtOH、1-BuOH、1-PrOH を結晶溶媒として用いた結晶については、比較的厚みのある六角形の板状結晶が得られたが、2-PrOH、*c*-PenOHのような分岐アルコールや環状アルコールについては薄膜状の結晶が多く含まれ、良質な単結晶が得られなかった。これらの結晶の中から、1-PrOH を電解溶媒として作成した結晶 **b** について、X線構造解析を行った。図1(左)に示すように、伝導層内のドナー分子配列は、既報の環状エーテルを含む結晶と同様に κ 型の構造をとることがわかった。結晶性が十分ではなかったため、現在までのところ対アニオンと溶媒分子の配置については決定出来ていない。結晶 **a-c** および **e** について、面間方向の比抵抗の温度依存性を四端子測定法で測定した結

表1. DMEDO-TSeF を用いたカチオンラジカル塩の結晶作成

| crystal | solvent | DMEDO-TSeF / mg | TBA·Au(CN) ₄ / mg | rate / sec | time / days |
|----------|-----------------|-----------------|------------------------------|--------------|-------------|
| a | EtOH | 4.4 | 13.1 | +0.90, -0.10 | 2 |
| b | 1-PrOH | 4.0 | 12.9 | +0.80, -0.20 | 3 |
| c | 2-PrOH | 5.1 | 14.1 | +0.80, -0.20 | 3 |
| d | 1-BuOH | 3.8 | 13.6 | +0.80, -0.20 | 3 |
| e | <i>c</i> -PenOH | 4.1 | 11.6 | +0.80, -0.20 | 4 |

I = 0.50 μ A, 20 °C, H-shaped cell (20 ml), Pt electrodes(1.0 mm ϕ)



| Crystal System | orthorhombic |
|--|---------------------|
| Space Group | <i>Pnma</i> (no.62) |
| <i>a</i> / Å | 8.175(4) |
| <i>b</i> / Å | 11.092(5) |
| <i>c</i> / Å | 19.429(9) |
| β / deg. | 83.259(9) |
| <i>V</i> / Å ³ | 1745.4(14) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>R</i> _w <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.1473, 0.3951 |
| <i>R</i> _w <i>R</i> (all data) | 0.2801, 0.4399 |
| GOF | 1.089 |

図2. κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](1-PrOH)_x (**c**) の結晶構造。(左)ドナー分子伝導面内でのDMEDO-TSeF分子の配列、(右)構造パラメータ。

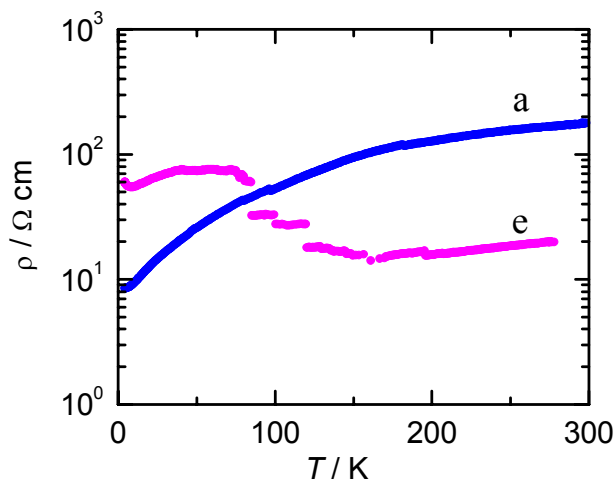


図3. 結晶 **a**, **e** の比抵抗の温度依存性

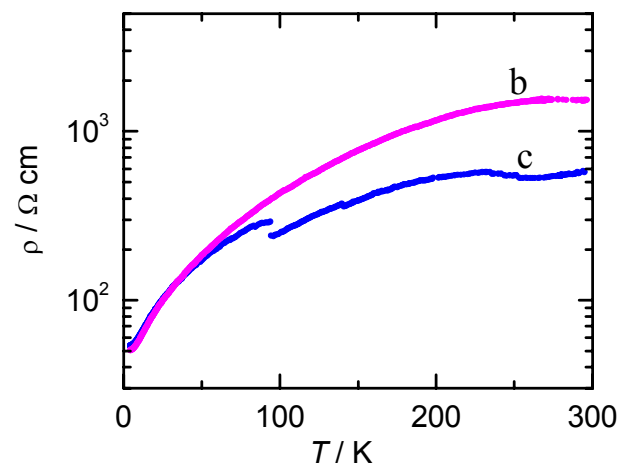


図4. 結晶 **c**, **d** の比抵抗の温度依存性

果を図2、3に示す。結晶 **a** の比抵抗の温度依存性は室温から 4.2 K 付近まで金属的挙動を示したが、室温での比抵抗の値にはサンプル依存性が見られた。結晶 **e** の 277 K 付近の比抵抗の値は 20 Ωcm で、50 K 以下では金属的挙動を示したが、7.5 K 付近で半導体への転移が見られた。結晶 **b**、**c** の比抵抗の温度依存性は室温から 4.2 K 付近まで金属的で、室温付近の比抵抗は結晶 **b** は $10^3 \Omega\text{cm}$ 程度、結晶 **c** は $500 \Omega\text{cm}$ 程度であった。今後は、対アニオンと溶媒分子の配置を決定することが可能な品質の単結晶が得られる電解条件を探索するとともに、4.2 K 以下での電気伝導度測定を行い、超伝導相の有無についても確認する予定である。

References

- [1] T. Imakubo, T. Shirahata, M. Kibune, *Chem. Commun.*, 1590-1591 (2004)
- [2] T. Shirahata, T. Imakubo, M. Kibune, H. Yoshino, *Chem. Eur. J.*, **13**, 7619-7630 (2007)