

## 分子性フラーイド単結晶が示す有機半導体的挙動

(東邦大・理<sup>1</sup>、東邦大複合物性研究センター<sup>2</sup>、東大物性研<sup>3</sup>)○ 森山広思<sup>1,2</sup>、中村哲也<sup>1</sup>、森 初果<sup>3</sup>

【序】  $C_{60}$  は優れた電子受容性を持つため、フラーイドとよばれる  $C_{60}$  アニオンラジカルを容易に生成し、適切な嵩高いカチオン存在下では塩を形成することによって分子性フラーイド結晶を与える。

一方、フラーイド固体の示す物性としては  $A_3 C_{60}$  の示す超伝導性が顕著な例であるが、分子性結晶としては [TDAE]  $C_{60}$  が示す特異的な強磁性挙動がよく知られている。なかでも伝導挙動を示すフラーイド塩単結晶はとりわけ興味深い。しかしながら、フラーイドはラジカル種であるため本質的に不安定であり、良質な結晶を得ることが困難であることもいまって、これまでに結晶構造が明らかになっているものはかなり限られている。

そこで本研究では、嵩高いカチオンとしてトリアリール系色素カチオンである Victoria Pure Blue BO (VPB) (Fig. 1)を用い、電解結晶成長法によりフラーイド塩単結晶の合成、結晶構造解析および物性評価として伝導度測定、磁化率測定を行った。

【実験】 フラーイド塩の合成は電解結晶成長法を用い、 $C_{60}$  をトルエンに、VPB をエタノールに  $N_2$  バブリングにより溶解させ、 $N_2$  雰囲気下 H 型セルに加え、温度一定の暗室に一晩静置した後、定電流 (2.5  $\mu A$ ) を約一週間流し静置した。カソード側の電極に析出した結晶をアルゴン下で回収し、四端子法により伝導度測定、磁化率測定および X 線結晶構造解析を行った。

【結果と考察】  $C_{60}$  アニオンラジカル生成機構を Scheme 1 に示す。

生成した単結晶の同定は、IR および ESR により行った。IR では、 $527\text{ cm}^{-1}$  と  $576\text{ cm}^{-1}$  の吸収は見られたが、 $1183\text{ cm}^{-1}$  および最も電荷に対して鋭敏にシフトすることが知られている  $1429\text{ cm}^{-1}$  の吸収は色素由来のピークに重畳してしまい観測できなかった。また、ESR からは  $C_{60}$  アニオンラジカルに特徴的な  $g$  値 ( $g=1.998$ ) と幅広い半値幅  $\Delta H_{pp}=38.1\text{ G}$  が得られた。

得られた単結晶塩の 110 K および 180 K における結晶学的データを右に示す。

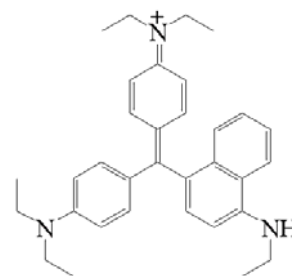
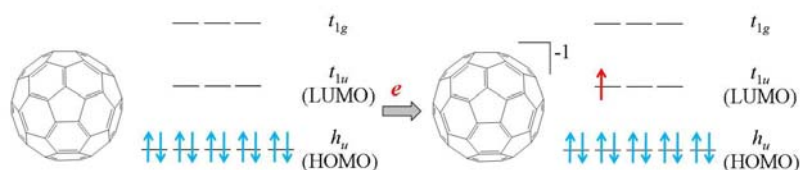


Fig. 1. Victoria Pure Blue BO (VPB)



Scheme 1.

Temperature: 110K  
 Crystal System: Monoclinic  
 Space group:  $P2_1/c$   
 $a = 17.104(10)\text{ \AA}$   
 $b = 26.471(14)\text{ \AA}$   
 $c = 19.156(11)\text{ \AA}$   
 $\alpha = 90.0000^\circ$   
 $\beta = 107.478(6)^\circ$   
 $\gamma = 90.0000^\circ$   
 $V = 8272(8)\text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

Temperature: 180K  
 Crystal System: Monoclinic  
 Space group:  $P2_1/c$   
 $a = 17.178(10)\text{ \AA}$   
 $b = 26.551(14)\text{ \AA}$   
 $c = 19.215(11)\text{ \AA}$   
 $\alpha = 90.0000^\circ$   
 $\beta = 107.515(7)^\circ$   
 $\gamma = 90.0000^\circ$   
 $V = 8358(8)\text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$

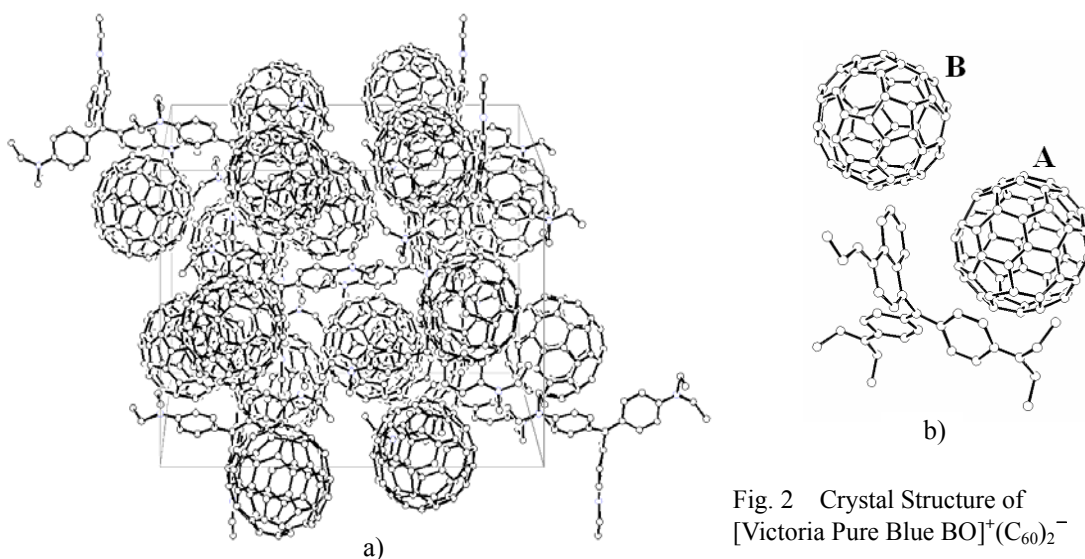


Fig. 2 Crystal Structure of  $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

単結晶構造解析の結果、興味深いことに $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ の組成を有する1:2塩であり、結晶学的に独立な2つの $\text{C}_{60}$  (A および B) が存在することが明らかとなった。すなわち、この塩は組成が色素カチオン1つに対して $\text{C}_{60}$  が2つ、形式的に $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ と表記することができる珍しい化合物である。色素カチオンは+1 価と考えられるので $\text{C}_{60}$  は2分子で-1 価ということになる。このような物質の例としては1例のみ、高い伝導性を有する $[\text{Na}(\text{THF})_6](\text{C}_{60})_2$ をかかつて報告<sup>1,2)</sup>したが、構造解析は完全にはなされていない。 $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ は、ORTEP 図から A はより強く色素と相互作用している一方、色素から少し離れた位置にある B はこの相互作用が弱いと考えられ、実際に thermal ellipsoid をみると、B の方が異方性温度因子が大きい。このことから、それぞれの $\text{C}_{60}$  の電荷状態にも大きな偏りがあることが示唆される。

交流四端子法による伝導度測定の結果から、室温伝導度  $4.77 \times 10^{-3} [\text{S}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ 、活性化エネルギー  $3.68 [\text{kJmol}^{-1}]$  の半導体的挙動を示す結果が得られた (Fig. 3)。磁化率測定の結果から、130 K 付近に相転移をもつ反強磁性的挙動が観測された (Fig. 4)。180 K と 110 K での X 線結晶構造解析の結果、格子定数や晶系 (Monoclinic) に顕著な構造的相異は見いだせなかった。

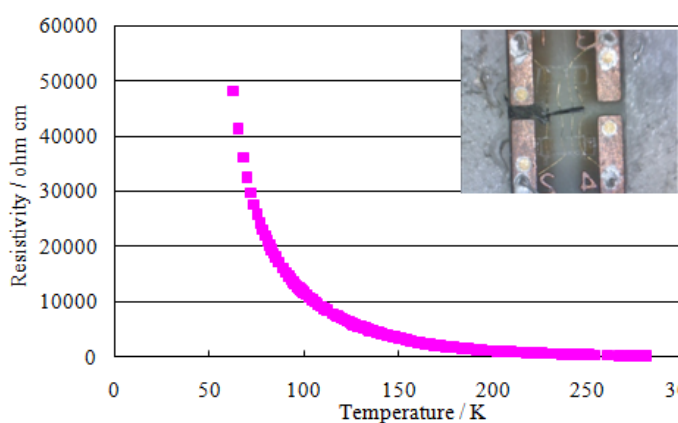


Fig. 3 Conductivity of  $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

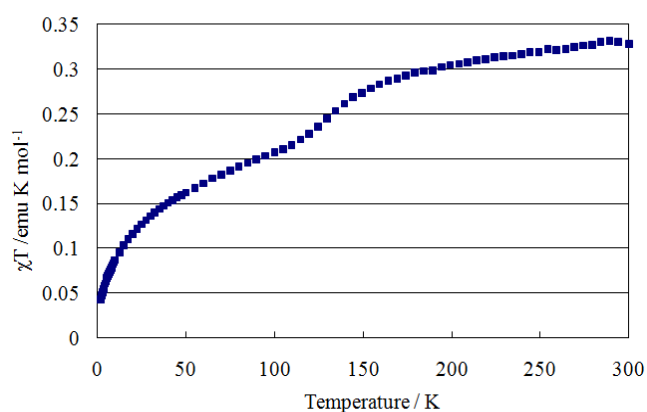


Fig. 4 Magnetic Susceptibility of  $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

1) H. Kobayashi, H. Tomita, H. Moriyama, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3153-3154 (1994).

2) H. Moriyama, H. Kobayashi, T. Watanabe, A. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 116-121 (1995).

3) We thank Dr. T. Sugiura for his contribution to the crystal structure analysis.