

ペリレンをドナーとした新規ラジカル塩の構造と物性

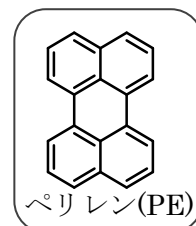
(首都大院・理工) ○高橋 翔 アドナース, 藤田 渉, 兒玉 健, 菊地 耕一

Structure and properties of new perylene radical salts

(Dept. Chem., Tokyo Metropolitan Univ.) ○Sho Adnas Takahashi, Wataru Fujita, Takeshi Kodama, Koichi Kikuchi

近年、カリウムドープされた多環芳香族にて、有機超伝導体でトップクラスの超伝導転移温度 (~33 K) が報告され、多環芳香族を用いた有機伝導体が注目を集めている^{1,2)}。

今回は、転移温度の高い有機超伝導体の開発を目的として、多環芳香族をドナーとした新規ラジカル塩の作成を試みた。電解酸化を工夫し、多様な組み合わせで単結晶作成を試行した結果、ペリレン(PE)をドナーとした新規ラジカル塩である、 $(PE)_2PtCl_6$ (**1**), $(PE)_3PtCl_6 \cdot (C_6H_5CN)_2$ (**2**), $(PE)_2Au_{1.6}Cl_{4.4}$ (**3**) の3種類



の単結晶が得られた。多環芳香族ラジカル塩の単結晶について2価のアニオンや線型のアニオンが用いられたものは、今回が初めての報告例となる。

1~3 の結晶学的データを Table 1 にそれぞれ示した。

Table 1. **1~3** の結晶学的データ

| | $(PE)_2PtCl_6$ (1) | $(PE)_3PtCl_6 \cdot (C_6H_5CN)_2$ (2) | $(PE)_2Au_{1.6}Cl_{4.4}$ (3) |
|---------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| Formula | $C_{40}H_{24}PtCl_6$ | $C_{74}H_{46}N_2PtCl_6$ | $C_{40}H_{24}Au_{1.6}Cl_{4.4}$ |
| Crystal System | <i>Triclinic</i> | <i>Triclinic</i> | <i>Orthorhombic</i> |
| Space group | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | <i>Pnmm</i> |
| <i>a</i> / Å | 7.780(17) | 10.495(10) | 15.759(8) |
| <i>b</i> / Å | 10.72(2) | 10.982(11) | 4.094(2) |
| <i>c</i> / Å | 11.01(2) | 12.929(13) | 11.645(6) |
| <i>a</i> / ° | 80.08(3) | 79.412(19) | 90 |
| <i>b</i> / ° | 88.44(3) | 69.02(2) | 90 |
| <i>γ</i> / ° | 78.55(3) | 82.64(2) | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 886(3) | 1365(2) | 751.3(7) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 | 1 |
| <i>R</i> / % | 14.09 | 12.33 | 4.69 |

1 の結晶構造を Fig.1 に示した。**1** における PE の価数は+1 であり、PE の二量化が見られる。従って、ラジカルは閉殻となり、高い電気伝導性を持たないと考えられる。

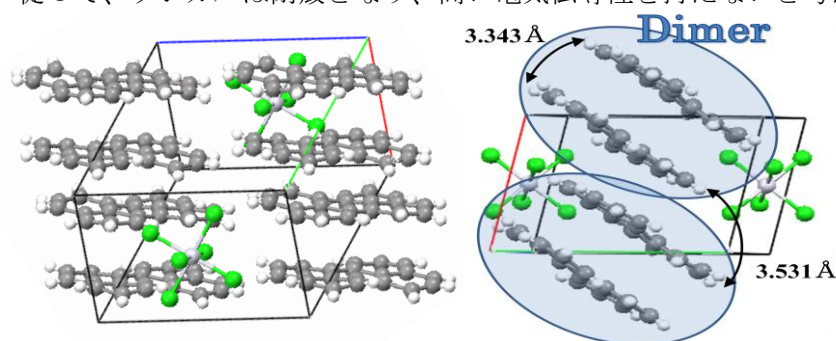


Fig.1 **1** の結晶構造(左側)とその二量化の様子(右側)

2 の結晶構造を Fig.2 に示した。**2** は 2 つの独立な PE 分子を持ち、電解酸化の際に溶媒として用いたベンゾニトリルを含有していた。PE の価数は $+2/3$ 価であり、部分酸化されていることがわかる。この結晶構造について、強束縛近似を用いたバンド計算を行った結果、HOMO バンド間に重なりは見られなかった。その理由として、PE 分子の 3 量化によってラジカルが閉殻となったことが考えられる。四端子法にて室温における電気伝導度を測定した結果、 2 S/cm であった。

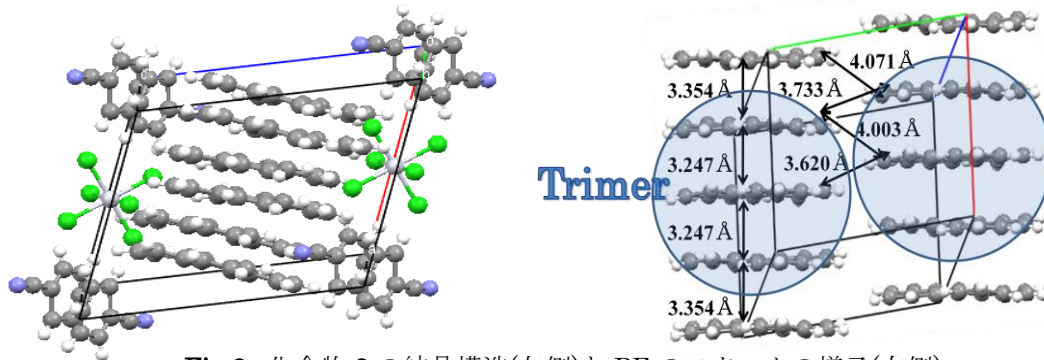


Fig.2. 化合物 **2** の結晶構造(左側)と PE のスタックの様子(右側)

3 の結晶構造を Fig.3 に示した。この物質は b 軸方向に均一な PE のカラムを持つ擬一次元伝導体であった。また、アニオンがディスオーダー・部分占有をしていて、その組成は PE : Au : Cl = 2 : 1.6 : 4.4 であり、元素分析の結果(C, H の重量%)とも矛盾を生じなかった。Au と Cl の比が整数比でない原因として、電解酸化において $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ という酸化過程が生じたことが考えられる。四端子法にて室温における電気伝導度を測定した結果、 $1.2 \times 10^2 \text{ S/cm}$ という高い値を示した。**3** の電気伝導度の温度依存性を調べた結果、50-300 K の範囲について半導体的挙動を示した。さらに、静水圧を 15 kbar まで印加したところ、電気伝導度の上昇は見られたが、温度変化は変わらず半導体的であり、超伝導転移のような挙動は確認されなかった(Fig.4)。**3** の絶縁化の原因としては、アニオンポテンシャルの乱れによるアンダーソン局在が考えられる。

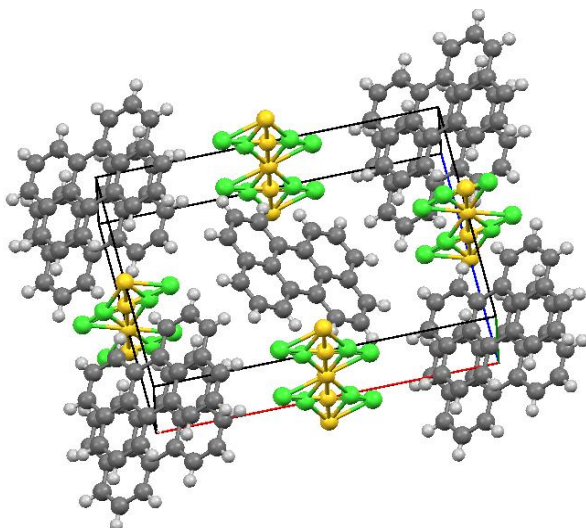


Fig.3. 化合物 **3** の結晶構造

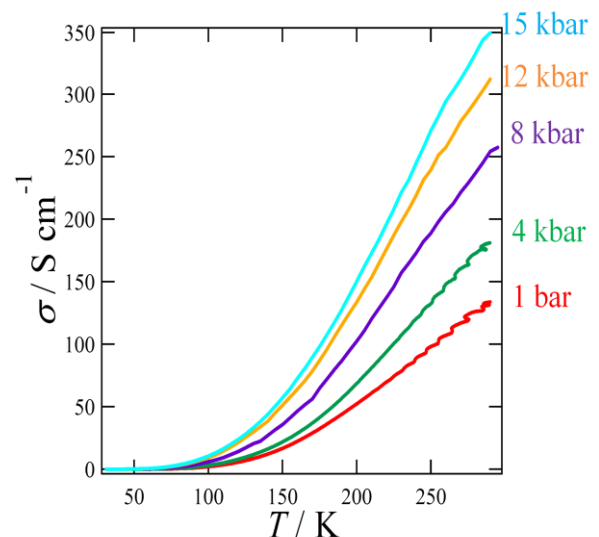


Fig.4 化合物 **3** の電気伝導度の温度依存性

- 1) R. Mitsuhashi, *et al. Nature*, **464**, 76-79 (2010)
- 2) M. Xue, *et al. Scientific reports*, **2**, 389 (2012)