3P063

9, 10-ジメチルアントラセンをドナーとした新規ラジカル塩の構造と物性

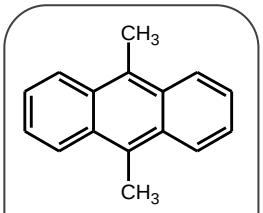
(首都大院･理工 [1]，名古屋市大院・システム自然科学 [2])
○高橋 翔 アドナース [1]，兒玉 健 [1]，藤田 渉 [2]，菊地 耕一 [1]

Structure and properties of new radical salts of 9, 10-dimethylanthracene

(Dept. Chem., Tokyo Metropolitan Univ.[1], Dept. Nat. Sci., Nagoya City Univ.[2])
○Sho Adnas Takahashi[1], Takeshi Kodama[1], Wataru Fujita[2], Koichi Kikuchi[1]

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。メチル基の立体反発により、バンド構造の 2 次元性・弱い分散を期待できる PAH のひとつ、9, 10-ジメチルアントラセン(DMA)を用いて電解酸化を行った結果、３種の新規ラジカル塩 $(DMA)BF_4$ (**1**), $(DMA)_4(SbF_6)_3$ (**2**), $(DMA)_5(AsF_6)_4$ (**3**)の単結晶が得られた。



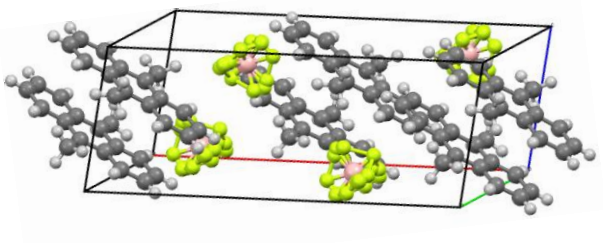
DMA 分子

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

	$(DMA)BF_4$ (**1**)	$(DMA)_4(SbF_6)_3$ (**2**)	$(DMA)_5(AsF_6)_4$ (**3**)
Formula	$C_{16}H_{14}BF_4$	$C_{64}H_{56}Sb_3F_{18}$	$C_{80}H_{70}As_4F_{24}$
Crystal System	*Monoclinic*	*Orthorhombic*	*Orthorhombic*
Space group	*C2*	*Iba2*	*Iba2*
a / Å	19.342(2)	23.566(13)	23.633(17)
b / Å	9.4561(12)	16.073(8)	15.881(11)
c / Å	7.3118(9)	19.072(10)	18.787(13)
β / °	101.100(2)	–	–
V / Å^3	1312.3(3)	7224(7)	7051(8)
Z	4	5	4
R / %	4.11	6.20	8.16
T / K	223	293	293

1 の結晶構造を Fig.1 に示した。**1** は室温において 1 時間弱で分解するため、N_2 の吹き付けにて 223 K にて構造解析を行った。DMA の価数は+1 であり、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。



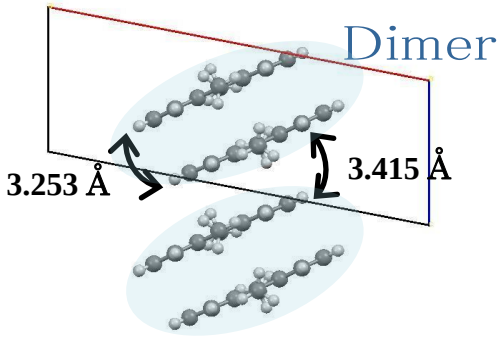


Fig. 1. **1** の結晶構造

2 の結晶構造を Fig.2 に示した。**2** は 3 つの独立な DMA を持ち、ドナーとアニオンが二次元の分離積層をしていた。DMA のスタック同士は 90°の二面角を持つ Herringbone 型で並んでおり、スタック内では DMA が大きくスリップしていた。ring over bond の重なりに基づくドナーのスリップが、**2** においては DMA のメチル基による立体反発のために、より顕著になったと考えられる。このスリップにて生じたスペースに隣接スタックが入ることで、二次元的なドナー層が実現したと考えられる。

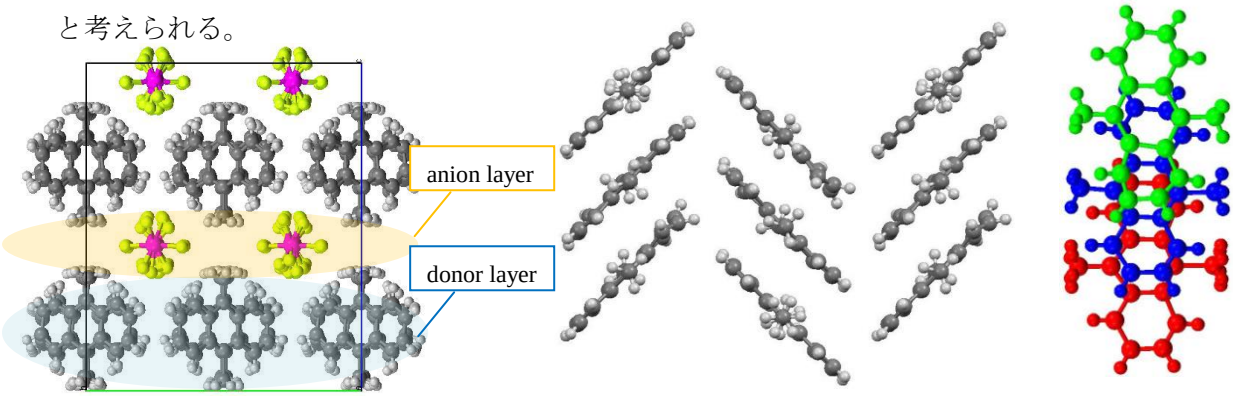
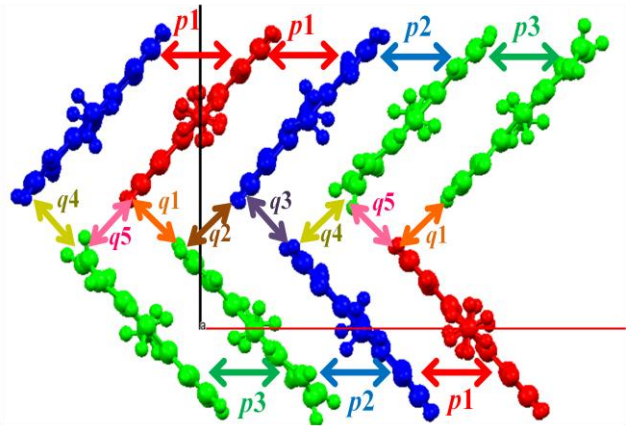


Fig. 2.　(左) **2** の結晶構造　(中央)DMA スタックの様子　(右)スリップした DMA スタック

2 の D : A 比は、丁度 4 : 3 であった。従って DMA は+3/4 価を持ち、高い伝導性を期待できる。DMA 間の重なり積分を Fig. 3 に示した。**2** について intrastack と interstack でおよそ 20~30 : 1 の比であり、*p*3 のみ小さいのは、独立なドナー分子が多いために構造解析の過程で DMA が歪んでしまったからだと考えられる。



重なり積分($\times 10^{-3}$)		
ラジカル塩	**2**	**3**
*p*1	-6.28	12.3
*p*2	7.15	12.2
*p*3	-0.385	-13.7
*q*1	-0.141	-0.425
*q*2	-0.226	-0.176
*q*3	0.295	-0.221
*q*4	0.208	-0.334
*q*5	0.014	0.124

Fig. 3.　**2**, **3** の重なり積分(拡張 Huckel 法)の種類と一覧

3 の構造は **2** とほぼ同様であった。ただし、重原子 As の占有率に基づいて算出した D : A 比は丁度 5 : 4 であり、DMA が+4/5 価を持つと考えられる。**3** の DMA の重なり積分も Fig.3 に示した。

四端子法による電気伝導度測定の結果、**2**, **3** はそれぞれ 10～100 S/cm 程度の高い値を示した。また、**2**, **3** の常圧(He 圧)下における電気伝導度の温度変化を測定した結果、**2** は 220 K(cooling), 280 K(heating)にて、**3** は 260 K にて M-I 転移が見られた。現在、**2**, **3** の圧力下における電気物性を探索中である。

1) R. Mitsuhashi, *et al*. *Nature*, **464**, 76-79 (2010)

2) M. Xue, *et al*. *Scientific Reports*, **2**, 389 (2012)