

三角 π 分子ラジカルアニオンを用いた K_4 構造の構築

(名大院理¹, 名大物質国際研², JST-CREST³, 千葉大融合科学⁴)

○水野麻人¹, 珠玖良昭¹, 水津理恵^{3,4}, 松下未知雄¹, 土射津昌久¹, 阿波賀邦夫^{1,2,3}

Construction of the K_4 Structure Formed by a Triangular π Radical Anion

(Grad. Sch. of Sci.¹ & RCMS², Nagoya Univ.; JST-CREST³; Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.⁴)

○Asato Mizuno¹, Yoshiaki Shuku¹, Rie Suizu^{3,4}, Michio M. Matsushita¹, Masahisa Tsuchiizu¹, Kunio Awaga^{1,2,3}

【序】有機伝導体・磁性体の固体物性発現には、結晶構造が重要であり、これまで、カゴメ格子反強磁性や三角格子でのスピン液体等の特異な構造に依存した興味深い物性が報告されてきた。近年では、新しい幾何学構造をもつ炭素同素体 K_4 カーボンが予見され[1]、注目を集めている。この同素体(図 1)では、 sp^2 炭素がねじれながら結合することで 10 員環を形成し、3 次元構造を有する。 K_4 カーボンは、同じく 3 次元構造をもつダイヤモンド(sp^3)とは異なり、金属であることが予想されているが[2]、合成は困難であり、その物性は明らかになっていない。我々は、このような 3 次元構造を構築するため、三角形型のアクセプターキラル分子(-)-NDI- Δ (NDI:naphthalene diimide, 図 2, [3])に注目した。この分子では、3 つの NDI 部位どうしがスルースペース相互作用することにより、高い還元能(可逆な 6 電子還元)と分子全体への電子の非局在化を示す。この三角型構造を利用することで、 sp^2 炭素と同様に 3 方向に相互作用を有する 3 次元的な構造の形成が期待できる。分子間の π - π 相互作用を誘起するため、高いアクセプター性を利用してラジカルアニオンに還元し、ラジカル間の交換相互作用による 3 次元結晶構造の構築を目指した。

【実験】(-)-NDI- Δ を既報の方法に従い合成した[3]。(-)-NDI- Δ を電気分解法により還元することでラジカルアニオン結晶を作製した。得られたラジカルアニオン塩について単結晶 X 線構造解析、組成分析、磁気測定を行うとともに、その結晶構造に対してバンド計算を行った。

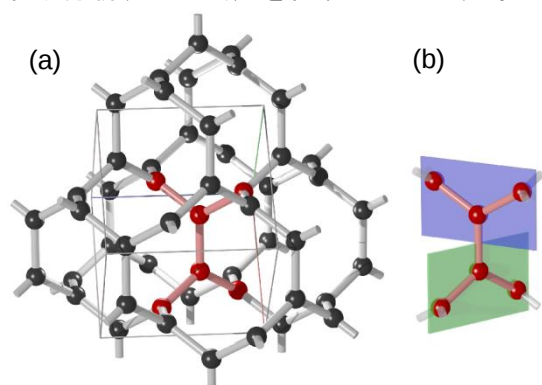


図 1 K_4 カーボンの(a)結晶構造及び(b)局所構造

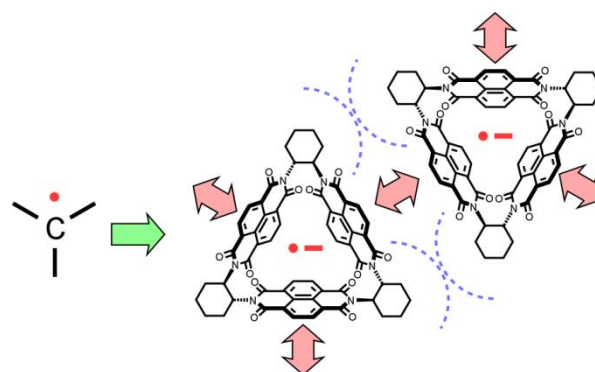


図 2 sp^2 炭素と(-)-NDI- Δ の比較

【結果と考察】各種溶媒を検討した結果、炭酸プロピレンを用いたときのみ、黒色ブロック状結晶を得ることに成功した。これらの結晶は種々の電解質($Rb \cdot ClO_4$ 、 $NH_4 \cdot ClO_4$ 、 $Me_4N \cdot ClO_4$ 、 $Bu_4N \cdot ClO_4$ 、 $MePy \cdot PF_6$ ($MePy = 1\text{-methylpyridinium}$))についてほぼ同様の格子定数を持ち、立方晶

に属していた。 $\text{Rb} \cdot \text{ClO}_4$ を電解質として得られた結晶の結晶構造を図 3(a)に示す。この構造は、空孔を SQUEEZE して解析した。 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ のラジカルアニオンからなる 3 次元ポーラス構造がみられ、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる構造は K_4 構造(sp^2 炭素一個を $(-)\text{-NDI-}\Delta$ 一分子で置換)であることが確かめられた。分子間(図 3(b))では、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の π 平面どうしが向かい合った状態で少しねじれて相互作用しており、このたった一種類の相互作用により 3 次元構造を形成する。 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の価数は、Rb イオンがカルボニル基の酸素原子に $(-)\text{-NDI-}\Delta : \text{Rb} = 1 : 1.4$ の比で隣接していることから、モノアニオン状態であることが示唆される。Rb 塩の詳細な組成を明らかにするため元素分析及び ICP 分析を行ったところ、数比にして $(-)\text{-NDI-}\Delta : \text{Rb} = 1 : 40$ の多量の Rb イオンの存在がみとめられた。しかし、SEM-EDX 分析から過塩素酸イオンは結晶内に存在せず、溶媒である炭酸プロピレンの電気化学的分解反応によるアニオン種の生成が強く示唆される。これら分解塩の存在が K_4 構造の構築を促進している可能性がある。Rb 塩の磁気測定では、固体 EPR 測定によりラジカル種を確認し、磁化率測定において、キュリー温度 $\Theta = -10 \text{ K}$ の反強磁性的相互作用がみられた。

$(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造と物性の関係を知るため、分子内及び分子間のトランスファー積分を計算し、タイトバインディングモデルによるバンド計算を行った。バンド構造及び DOS の計算結果を図 4 に示す。このバンド構造には、3 つの特徴がある。金属状態、ディラックコーン及びフラットバンドである。これらの内、金属状態及びディラックコーンは、 K_4 構造に起因するものである。二重縮退したフラットバンドは、強磁性状態発現を示唆するものであるが、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ のみにみられることから、三角形型の分子構造に起因していると考えられる。今回得られたバンド構造は、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造が特異な物性発現の場になる可能性を示している。

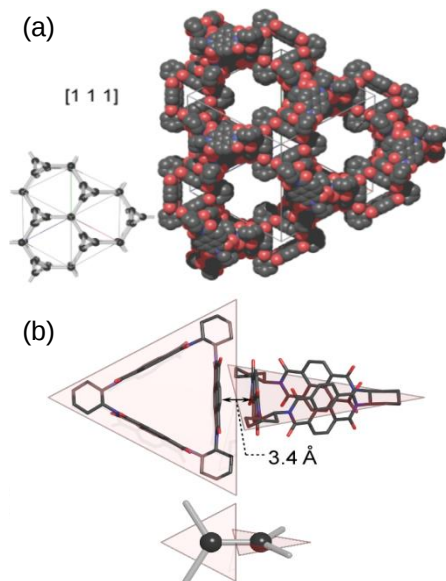


図3 炭素及び $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造の(a)[111]方向からみた結晶構造及び(b)分子間相互作用

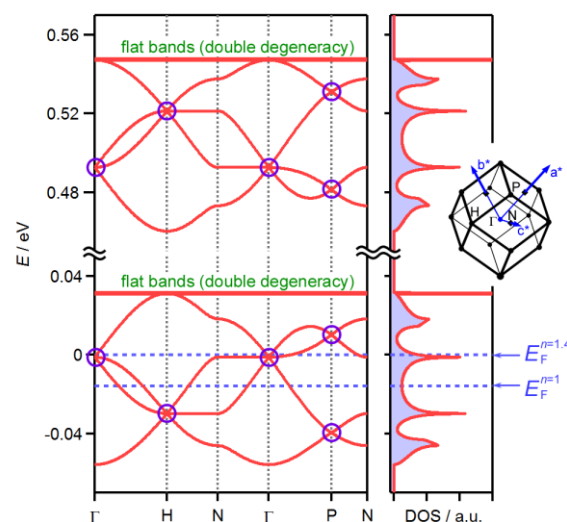


図4 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の K_4 構造におけるバンド構造及び density of states (DOS)、紫色の丸印はディラックコーン

-
- [1] T. Sunada, *Notices Amer. Math. Soc.* 2008, **55**, 208.
 [2] M. Itoh, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**, 055703(1).
 [3] S. T. Schneebeli, J. F. Stoddart, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 13100.