

高導電性コロネン $\pi$ カラムの構築

(名城大農<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup>, 金沢大院自然<sup>3</sup>, 阪大基極セ<sup>4</sup>,  
理研 CEMS<sup>5</sup>, 京大低物セ<sup>6</sup>, 京大院理<sup>7</sup>, 豊田理研<sup>8</sup>)

○吉田幸大<sup>1</sup>, 磯村和秀<sup>2</sup>, 岸田英夫<sup>2</sup>, 熊谷翼秀<sup>3</sup>, 水野元博<sup>3</sup>, 坂田雅文<sup>4</sup>,  
是常隆<sup>5</sup>, 中野義明<sup>6</sup>, 矢持秀起<sup>6</sup>, 前里光彦<sup>7</sup>, 齋藤軍治<sup>1,8</sup>

Formation of Highly Conducting Coronene  $\pi$ -Columns

(Fac. Agri., Meijo Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. Engn., Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Grad. Sch. Natl. Sci. Technol.,  
Kanazawa Univ.<sup>3</sup>, KYOKUGEN, Grad. Sch. Engn. Sci., Osaka Univ.<sup>4</sup>, RIKEN CEMS<sup>5</sup>,  
LTM Ctr., Kyoto Univ.<sup>6</sup>, Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.<sup>7</sup>, Toyota Phys. & Chem. Res. Inst.<sup>8</sup>)

○Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Kazuhide Isomura<sup>2</sup>, Hideo Kishida<sup>2</sup>, Yoshihide Kumagai<sup>3</sup>,  
Motohiro Mizuno<sup>3</sup>, Masafumi Sakata<sup>4</sup>, Takashi Koretsune<sup>5</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>6</sup>,  
Hideki Yamochi<sup>6</sup>, Mitsuhiko Maesato<sup>7</sup>, Gunzi Saito<sup>1,8</sup>

【序】多環芳香族炭化水素 (PAH) コロネン (図 1a) は、 $D_{6h}$  対称性を有する最小の PAH 分子であると同時に、グラフェンの部分構造とみなすこともできる。近年では「ナノグラフェン」と称され、グラフェン等のナノ炭素材料のモデル分子として注目されつつある。我々は最近、コロネンを電子供与体として利用した電荷移動 (CT) 錯体の開発を推進している[1-3]。多彩な電子相を与える TTF 系分子に比べ電子供与能は低いものの、高対称性に起因した軌道縮重 (図 1b 左) による高  $T_c$  超伝導状態や、分子回転 (超分子ローター) と電子物性のカップリングなどの新奇機能性の発現が期待できる。

金属ならびに超伝導状態を実現するためには、(1) 電子/ホールキャリアの発生、(2)  $\pi$  電子伝導経路の構築、の両方が不可欠である。(1)に関しては、最近我々が初のコロネン陽イオンラジカル塩 (coronene)<sub>3</sub>Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> (**1**) の開発に成功したが、 $\pi$ - $\pi$  相互作用は弱く (そのために、結晶中のコロネン分子は室温で 10 GHz 以上の超高速回転を行う)、電荷不均一を示した[2]。(2)に関しては、単体結晶中のコロネンは分子間重なる小さなヘリングボーン構造を形成するために、FET などのトポタクティックな電荷注入は有効ではなく、集合体の再構築が不可欠である。カーボンナノチューブ内でのコロネン分子の 1 次元鎖形成が報告されている[4]が、この場合のコロネン分子は中性である。

今回我々は、コロネン陽イオンが 1 次元鎖を形成した CT 錯体の開発に初めて成功したので、結晶構造、電荷状態、分子回転挙動ならびに電子物性について報告する。

【結果と考察】 $O_h$  対称 Lindqvist 型クラスター陰イオン  $M_6O_{19}^{2-}$  ( $M = Mo^{VI}, W^{VI}$ ) を含む  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  溶液中でのコロネンの定電流酸化により、(coronene)<sub>3</sub>M<sub>6</sub>O<sub>19</sub> ( $M = Mo$  (**2**),  $W$  (**3**)) の黒色針状結晶を得た。コロネンの平均価数は+2/3 である。両錯体は同形構造 (三斜晶系  $P1$ )

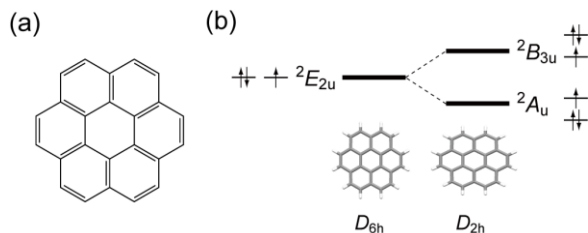


図 1 (a) コロネンの分子構造、(b) +1 価コロネンにおける HOMO  $e_{2u}$  軌道の Jahn-Teller 分裂

を有しており、結晶学的に独立なコロネンは 1.5 分子である（分子 **A** は一般位置、分子 **B** は対称心に位置）。室温から 100 K まで構造相転移は観測されなかった。

結晶中でコロネン分子は *a* 軸方向に  $\pi$  カラムを形成しており、...**AABAAB**... の順に整列している（図 2a）。**A-A** 対ではグラファイトなどと同様の ring-over-atom 型重なり様式（図 2b 左）が確認された。2 分子はほぼ平行で、面間距離は 3.16 Å と見積もられた（グラファイトの面間距離は 3.35 Å）。一方、**A-B** 対は ring-over-bond 型重なり様式（図 2b 右）を有している。2 分子は平行ではなく 2.6° の二面角をもつ。

各コロネン分子の重心から外側 12 個の炭素原子までの距離を算出することにより、Jahn-Teller 効果について検討した。錯体 **2,3** 中の全てのコロネン分子は、DFT 計算により構造最適化された  $D_{2h}$  対称コロネン陽イオンと同程度に歪んでおり、コロネン分子における Jahn-Teller 歪み（図 1b 右）を構造的に初めて観測した。錯体 **2,3** 中の分子 **A,B** はともに酸化されており、錯体 **1** のような電荷不均一は起きていないと考えられる。

この結果はラマンスペクトルからも確認された。中性 CT 錯体(coronene)(TCNQ) [1,3] において 1366  $\text{cm}^{-1}$  に現れる  $A_{1g}$  モードが、錯体 **2,3** ではコロネンの酸化により 1373  $\text{cm}^{-1}$  に高周波数シフトするが、1 本の Lorentz 曲線でフィットできた。錯体 **2,3** においては電荷不均一は起きておらず、各コロネン分子は非整数酸化状態にあると考えられる。

重水素化コロネン ( $\text{C}_{24}\text{D}_{12}$ ) から作成した

錯体 **3** の同形錯体を用いて、固体  $^2\text{H}$  NMR 測定を行った。スペクトルは、運動の遅い成分と速い成分の存在比を 2:1 としたシミュレーションにより再現できた。結晶構造データから、各々の信号は分子 **A,B** に帰属でき、錯体 **1** では 10 GHz 以上と算出された室温面内回転運動が、分子 **B** では約 20 MHz、分子 **A** に至っては約 1 kHz にまで低減していることを見出した。抑制された回転挙動は、カラム内の強固な  $\pi$ - $\pi$  相互作用（特に **A-A** 間）に起因していると考えられる。

錯体 **2,3** は 0.05 ならびに 3.0  $\text{S cm}^{-1}$  と比較的高い室温電気伝導度を示した。これらの値はコロネン単体の値 ( $< 10^{-12} \text{S cm}^{-1}$  [5]) より 10 桁以上高く、高導電性 1 次元  $\pi$  カラムの形成が確認された。しかしながら、両錯体は 44 meV (**2**) ならびに 24 meV (**3**) の活性化エネルギーをもつ半導体的挙動を示した（図 3a）。小さな活性化エネルギーは、第一原理バンド構造計算から導出したフェルミ準位付近でのエネルギーギャップ（32 meV (**2**), 23 meV (**3**); 図 3b) と対応しており、両錯体は非整数酸化状態をとりながらバンド絶縁体であると考えられる。

【引用文献】 [1] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12313. [2] Y. Yoshida *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3871. [3] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1389. [4] T. Okazaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4853. [5] H. Inokuchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 749.

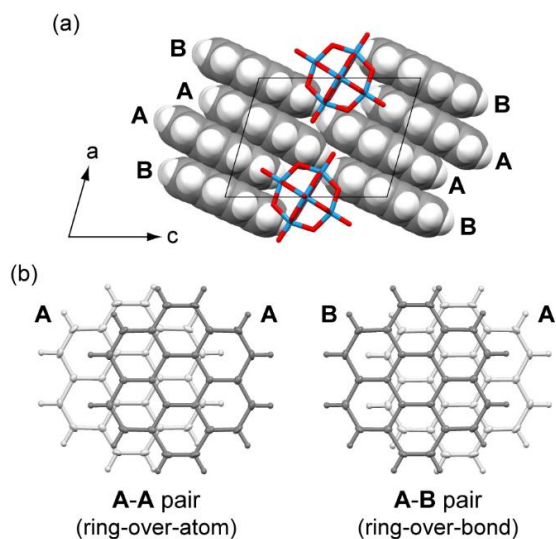


図 2 錯体 **3** の(a) *b* 軸投影図、(b) 積層内の **A-A** ならびに **A-B** 対の重なり様式

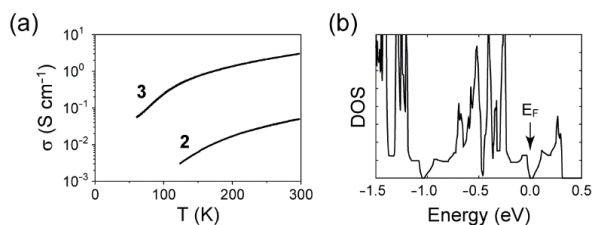


図 3 (a) 錯体 **2** ならびに **3** の電気伝導度( $\sigma$ )の温度依存性、(b) 第一原理法から計算した錯体 **3** の DFT バンド構造の状態密度 (DOS) 分布（エネルギーの原点はフェルミ準位  $E_F$  に対応）