

## 低対称多環芳香族炭化水素benzo[ghi]peryleneを用いた電荷移動錯体の開発：回転ならびに電子的挙動のcoronene錯体との比較

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>名城大農, <sup>3</sup>名大院工, <sup>4</sup>東北大理, <sup>5</sup>阪大基極セ, <sup>6</sup>京大低物セ, <sup>7</sup>豊田理研  
 ○吉田幸大<sup>1,2</sup>, 丹後駿介<sup>3</sup>, 磯村和秀<sup>3</sup>, 中村優斗<sup>3</sup>, 岸田英夫<sup>3</sup>,  
 是常隆<sup>4</sup>, 坂田雅文<sup>5</sup>, 中野義明<sup>1,6</sup>, 矢持秀起<sup>1,6</sup>, 齋藤軍治<sup>2,7</sup>

### Charge-Transfer Complexes Based on Low Symmetric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Benzo[ghi]perylene: Comparison of Their Rotational and Electronic Properties with Coronene

○Yukihiro Yoshida<sup>1,2</sup>, Shunsuke Tango<sup>3</sup>, Kazuhide Isomura<sup>3</sup>, Yuto Nakamura<sup>3</sup>,  
 Hideo Kishida<sup>3</sup>, Takashi Koretsune<sup>4</sup>, Masafumi Sakata<sup>5</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1,6</sup>,  
 Hideki Yamochi<sup>1,6</sup>, Gunzi Saito<sup>2,7</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Agriculture, Meijo University, Japan

<sup>3</sup> Department of Applied Physics, Nagoya University, Japan

<sup>4</sup> Department of Physics, Tohoku University, Japan

<sup>5</sup> KYOKUGEN, Osaka University, Japan

<sup>6</sup> Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University, Japan

<sup>7</sup> Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan

**【Abstract】** Using a  $C_{2v}$ -symmetric polycyclic aromatic hydrocarbon, benzo[ghi]perylene (bper), single crystals of three neutral charge-transfer (CT) complexes, (bper)(TCNQ) (**1**), (bper)<sub>2</sub>(TCNQ) (**2**), and (bper)<sub>3</sub>(TCNQ) (**3**), and a cation radical salt, (bper)<sub>3</sub>(Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) (**4**), were obtained. In complex **1** with DA-type alternating  $\pi$ -stacking columns, the in-plane rotation of bper molecules was significantly suppressed compared with coronene molecules in (coronene)(TCNQ), possibly due to the lowered molecular symmetry. Bper molecules in **4** has a columnar structure with a [1 0 1]-like charge-ordered pattern, associated with the bay region in bper arising from the lowered molecular symmetry. The dimerization of charge-rich bper molecules results in semiconducting behavior with a larger activation energy (0.18 eV) than that in the isostructural coronene salt (0.04 eV) with the partially charged state. These findings would provide an important step toward the relationship between molecular symmetry of components and the dynamic and electronic properties of the PAH-based CT solids.

**【序】** 多環芳香族炭化水素 (PAH) の一種である coronene (Fig. 1) は、 $D_{6h}$  対称性を有する最小の PAH 分子であり、グラフェンの部分構造とみなすことができる。有機導電体における代表的な電子供与体である TTF 系分子 (0.3–0.6 V vs. SCE) よりも電子供与能は弱い (1.23 V vs. SCE) もの、高対称性に起因した、軌道縮重による高  $T_c$  超伝

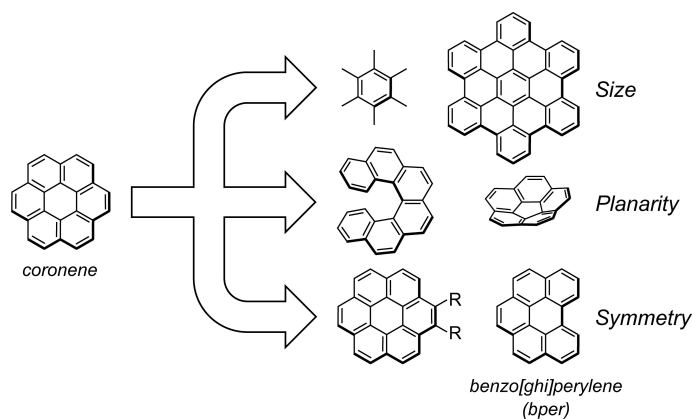
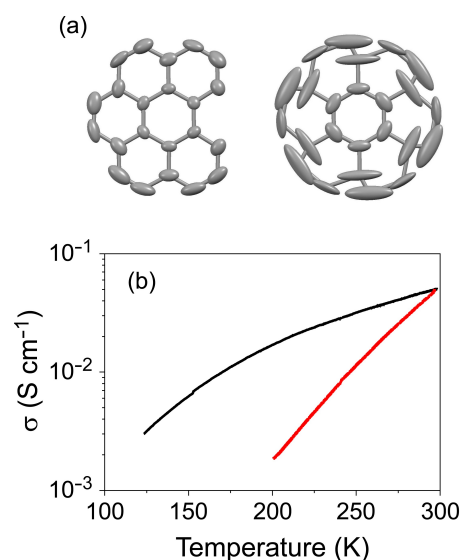


Fig. 1. Molecular structures of coronene and its analogues.

導体や、coronene を回転子とした超分子ローター挙動の発現が期待できる。我々は最近、coronene を電子供与体として多彩な積層様式ならびに電荷状態を有する電荷移動 (CT) 錯体を開発し、分子配列と回転挙動や電子物性の相関について検討してきた[1]。一方で、coronene 類縁分子から成る同形錯体の動的ならびに電子物性との比較を行うことにより、coronene の高対称性がこれらの諸性質に与える影響を効果的に抽出できると考えられる。すでに我々は、非平面  $\pi$  共役分子 corannulene (ボウル型) [2]や [6]helicene (らせん型) [3]を用いた CT 錯体を報告しているが、本研究では、coronene からベンゼン環を 1 つ除去した benzo[ghi]perylene (以下、bper) を用いて、3 種類の中性 CT 錯体(bper)(TCNQ) (**1**)、(bper)<sub>2</sub>(TCNQ) (**2**)、(bper)<sub>3</sub>(TCNQ) (**3**)、ならびに 1 種類の陽イオンラジカル塩(bper)<sub>3</sub>(Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) (**4**)を得た。本発表では、特に錯体 **1** と **4** に焦点を絞り、対応する coronene 錯体の結晶構造ならびに動的・電子物性との比較検討を行う。

**【結果と考察】** 錯体 **1** と **3** は溶媒蒸発法、錯体 **2** は共昇華法、錯体 **4** は電解酸化法により作製した。錯体 **1** は(coronene)(TCNQ) [4]と同様に DA 型交互積層構造 (*//a*) を有し、面間距離 (3.27 Å) も(coronene)(TCNQ) (3.26 Å) と同程度である。しかしながら、298 K における分子面内の平均二乗原子変位  $\langle \mu^2 \rangle$  (0.062 Å<sup>2</sup>) は、<sup>2</sup>H NMR 測定から約 2 GHz の高速面内回転を行うことが明らかになっている(coronene)(TCNQ) (0.145 Å<sup>2</sup>) [5,6]に比べ小さい (Fig. 2a)。分子の対称性低下による回転障壁の増大[7]が回転挙動抑制の主要因だと考えられる。錯体 **2** は DDA 型交互積層構造を、錯体 **3** は DDA 型交互積層の側面に別の bper 分子が位置した構造を有している。

錯体 **4** は分離積層構造 (*//a*) を有し、結晶学的に独立な 2 分子 (**A,B**) が...AABAAB... の順に整列している。**A-A** 対の面間距離は 3.14 Å と見積もられ、グラファイト (3.35 Å) や bper 単体結晶 (3.36 Å) における面間距離より 0.2 Å 以上短い。一方で、**A-B** 対の面間距離 (3.28 Å) は、同形(coronene)<sub>3</sub>(Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) [8]の対応する距離 (3.19 Å) に比べ長い。これらの結果は、bper 一次元鎖内における電荷不均一状態を示唆しており、bper 分子の結合距離や第一原理 DFT 計算から推測した電荷状態と合致している。分子 **A** における charge-rich 状態 (第一原理 DFT 計算から+0.82 価と算出) には、bper 分子のベイ領域における近接 Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>2-</sup> 陰イオンとの C-H...O 水素結合が関与していると考えられる。錯体 **4** における半導体的挙動の活性化エネルギー (0.18 eV) は均一電荷状態 (coronene)<sub>3</sub>(Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) (0.04 eV) に比べ大きく (Fig. 2b)、bper 分子の形状に起因した電荷不均一状態が主要因である。



**Fig. 2.** (a) Thermal fluctuation of bper in **1** (left) and coronene in (coronene)(TCNQ) (right) at 298 K. (b) Temperature dependence of conductivity ( $\sigma$ ) of **4** (red) and (coronene)<sub>3</sub>(Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) (black).

### 【参考文献】

- [1] 総説として、Y. Yoshida *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 304001. [2] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 709. [3] Y. Yoshida *et al.*, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3626. [4] X. Chi *et al.*, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5751. [5] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12313. [6] Y. Yoshida *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1389. [7] S. D. Karlen *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 14973. [8] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6023.