

2A23

新規常圧有機超伝導体 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](Solv.)の構造と物性

(理研)○白旗崇・木船愛・吉野浩子・今久保達郎

【序】我々は有機伝導体の結晶構造と物性の制御を目標に、I \cdots X 型の特異な分子間相互作用であるヨウ素結合や CH \cdots O 型の水素結合を利用した新規有機伝導体の開発を行っている。最近、CH \cdots O 型の水素結合能力を持つ新規テトラセレンフルバレン (TSeF) 誘導体 DMEDO-TSeF の合成に成功し、八面体アニオン (PF₆, AsF₆, SbF₆) を対アニオンとするカチオンラジカル塩が擬一次元金属を与えることを明らかにしている。^[1] また、DMEDO-TSeF を成分とする二つの新規常圧有機超伝導体 κ _H- および κ _L-(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF) (**1**: κ _H-相, **2**: κ _L-相) の開発にも成功している。^[2] 硫黄原子を含まないドナー分子でバルクの有機超伝導体を与えるのは、DMEDO-TSeF が TMTSF について 25 年ぶりの新規分子である。 κ _H-相は *monoclinic*, *P2₁/c*, κ _L-相は *orthorhombic*, *Pnma* に属し、*T_c* (onset) はそれぞれ 4.8 K および 3.0 K である。結晶溶媒として取り込まれている THF は κ _H-相では order しているが、 κ _L-相では disorder しており、この違いが *T_c* の値の傾向に反映されている。今回 THF 以外の結晶溶媒として図 1 に示した DHF, THP および DHP 分子が取り込まれた新規有機超伝導体の開発に成功したので、それらの構造と物性について報告する。

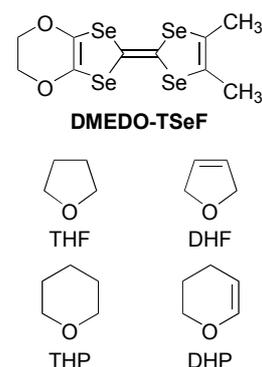


図 1 DMEDO-TSeF 分子と結晶溶媒分子

【実験】新規有機超伝導体 κ _L-(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](Solv.) (**3**: Solv. = DHF; **4**: Solv. = THP; **5**: Solv. = DHF) の結晶作製は DMEDO-TSeF と TBA \cdot Au(CN)₄ を対応する溶媒に溶解させ電気分解することにより行った。いずれの場合も良質の黒色板状晶が得られており、これらの結晶について X 線結晶構造解析と電気伝導度・磁化率の測定を行った。

【結果と考察】DHF, THP および DHP 中の結晶作製では一つの相が選択的に得られる。これらの塩は THF 中の結晶作製で得られる κ _L-相 **2** と同型であり、晶系は *orthorhombic*、空間群は *Pnma* となっている(表 1)。図 2 に結晶溶媒として THP が取り込まれた **4** のドナー分子配列と絶縁層の構造を示す。ドナー分子の配列様式は κ 型で、点線で示したような CH \cdots O 型の水素結合が形成されている。また、ドナー分子の末端エチレン基は結晶溶媒が五員環の **2**, **3** では disorder しているが、六員環の結晶溶媒が取り込まれた **4**, **5** では order している。一方、

表 1 κ _L-(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](Solv.) の結晶パラメータと *T_c* (onset)

compound (Solv.) ^a	2 (THF) ^[1]	3 (DHF)	4 (THP)	5 (DHP)
crystal system	<i>orthorhombic</i>	<i>orthorhombic</i>	<i>orthorhombic</i>	<i>orthorhombic</i>
space group	<i>Pnma</i> (#62)	<i>Pnma</i> (#62)	<i>Pnma</i> (#62)	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> / Å	8.3269(13)	8.2803(12)	8.3630(11)	8.3980(12)
<i>b</i> / Å	38.638(6)	38.513(6)	38.892(5)	39.000(5)
<i>c</i> / Å	11.1203(17)	11.1493(16)	11.2433(15)	11.0472(16)
<i>V</i> / Å ³	3577.8(9)	3555.5(9)	3656.9(8)	3618.2(9)
<i>R</i> 1; <i>R</i> w2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0492; 0.1273	0.0540; 0.1563	0.0602; 0.1458	0.0477; 0.1196
<i>T_c</i> / K	3.0	4.2	4.5	5.3

^a THF = tetrahydrofuran, DHF = 2,5-dihydrofuran, THP = tetrahydropyran, DHP = 3,4-dihydro-2H-pyran.

絶縁層には $\text{Au}(\text{CN})_4$ アニオンの herringbone 配列でできた空孔に disorder した THP 分子が取り込まれており、4.9 Å の分厚い絶縁層が形成されている。しかしながら、DMEDO-TSeF 分子と $\text{Au}(\text{CN})_4$ アニオンの間には多くの $\text{CH}\cdots\text{N}$ 型の水素結合が形成されているため、分厚い絶縁層に隔てられている伝導層間に $\text{CH}\cdots\text{N}$ 水素結合を介した相互作用が働いていると考えられる。

図 3 に **2-5** の伝導面に対し垂直方向に測定した比抵抗の温度依存性を示す。室温の値は 6.5×10^4 – $1.3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ と非常に大きく、絶縁層の厚みが反映された異方性の強い物質であることが分かった。また、伝導挙動は BEDT-TTF の κ - $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩などに類似しており、室温から抵抗が徐々に上昇した後 100 K 付近で極大を示し、低温で急激に抵抗が減少しそれぞれ 3.0 K (**2**), 4.2 K (**3**), 4.5 K (**4**) および 5.3 K (**5**) で超伝導転移を示す。SQUID による磁化率の測定でも超伝導転移を確認し、1.9 K の磁化率の値からいずれもバルクの超伝導体であることが分かった。今回新たに作製した三つの塩 **3-5** はいずれも THF が取り込まれた **2** よりも T_c が高くなっている。六員環の結晶溶媒 THF および DHP が取り込まれた **4, 5** ではドナー分子の末端エチレン基が order していることが T_c 上昇の要因の一つと考えられる。さらに **4** の結晶パラメータ a, b, c, V は結晶溶媒のサイズが反映され **2** よりも増大しており、“negative chemical pressure”の効果も T_c が上昇した要因と考えられる。一方、五員環の結晶溶媒が取り込まれた **2** と **3** の T_c を比較すると $\text{C}=\text{C}$ 結合がある DHF を取り込んだ **3** の方が T_c は高く、六員環の結晶溶媒が取り込まれた **4** と **5** でも同様の傾向が見られる。この T_c の差は、結晶溶媒のサイズの違いによる chemical pressure の効果以外に結晶溶媒の π 電子がこの系の超伝導転移に関与している可能性も示唆している。以上の結果から、DMEDO-TSeF の $\text{Au}(\text{CN})_4$ 塩では結晶溶媒を変えることによって T_c を微細に制御できると考えられ、他の溶媒中での結晶作製についても現在検討中である。

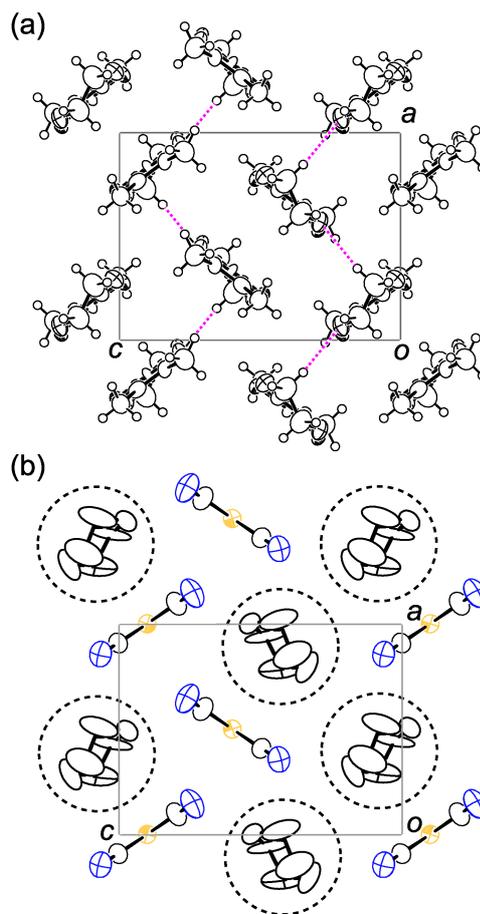


図 2 κ_L -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$](THP)の結晶構造; (a) ドナー分子配列; (b) 絶縁層の構造

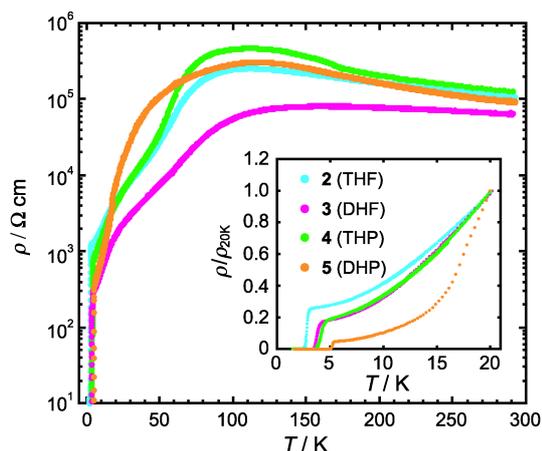


図 3 κ_L -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$](Solv.)の比抵抗の温度依存性、挿入図は低温領域の拡大図

[1] T. Shirahata, M. Kibune and T. Imakubo, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4399–4402.
 [2] T. Shirahata, M. Kibune and T. Imakubo, *Chem. Commun.*, 2006, 1592–1594.