

(第3号様式)(Form No. 3)

# 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 古田 圭介

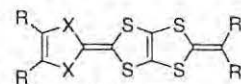
論文名: 新規DT-TTF誘導体の合成と性質  
(Dissertation Title) Synthesis and Properties of novel DT-TTF Derivatives

## 第1章 緒言

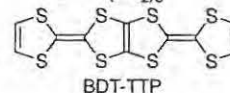
分子性導体の成分分子として知られるテトラチアフルバレン(TTF)が2つ融合したBDT-TTPは対アニオンの大きさに関係なく低温まで金属的挙動を示すことが知られている<sup>[1]</sup>。金属状態は安定化するが超伝導を狙うには不利である。超伝導を狙うにはクーロン反発( $U$ )およびバンド幅( $W$ )を制御し、 $U/W$ を大きくする必要がある。BDT-TTP同様、DT-TTF誘導体のラジカルカチオン塩、 $(1Aa)_3PF_6(DCE)_x$ <sup>[2]</sup>、 $(1Fa)_2AsF_6$ <sup>[3]</sup>はそれぞれ $\kappa$ 型、 $\beta$ 型分子配列を形成し、低温まで金属的挙動を示す。これまでDT-TTF誘導体に立体障害を加えた(1Ab)(TCNQ)の電荷移動(CT)錯体において $W$ を減少させることにより超伝導を与えることが知られている<sup>[4]</sup>。そこで、DT-TTF誘導体においてRやR'に立体障害を導入することで、 $W$ のチューニングを行えば、新たな超伝導の開発、超伝導転移温度( $T_c$ )の向上が期待できる。 $W$ のチューニングを目的として第2章では立体障害の小さいヘテロ環としてピラジン環を導入した新規DT-TTF誘導体の研究を行った。また、 $W$ をチューニングする方法として第3章では立体障害としてRにセレン原子を導入し、第4章ではDT-TTF骨格内の硫黄をセレン原子に置換したDT-DSDTF誘導体の検討を行った。

## 第2章 ピラジン環を縮環したDT-TTF誘導体の合成と構造、物性

[序論] DT-TTF塩の分子配列は置換基Rの立体効果によって変化し、立体障害の小さいメチ



- 1: X = S (DT-TTF)
- 2: X = Se (DT-DSDTF)
- A: 2R = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S
- B: 2R = Se(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se
- C: 2R = S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S
- D: 2R = SeCH<sub>2</sub>Se
- E: 2R = SeCH<sub>3</sub>
- F: R = CH<sub>3</sub>
- G: 2R = N=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>=N
- a: R' = CH<sub>3</sub>
- b: R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- c: 2R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>
- d: 2R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

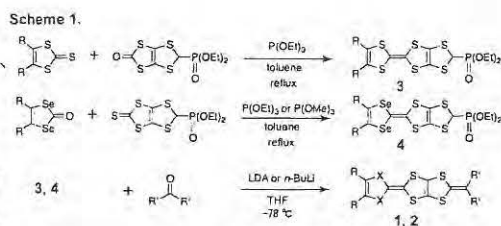


BDT-TTP

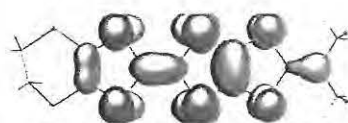
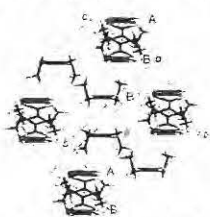
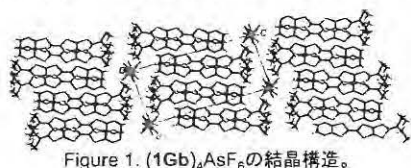
ル基の場合、 $\beta$ 型分子配列をとることがわかっている。そこで、立体障害が軽減されるヘテロ環として電子求引性の芳香環であるピラジン環に着目した。電子求引性の置換基を用いることで $U$ が増大することで金属状態の不安定化に期待できる。本研究ではピラジン環が縮環した新規DT-TTF誘導体 **1Ga-1Gd**, **2Ga-2Gc** の合成を行い、得られたラジカルカチオン塩の構造と物性を明らかにしたので報告する。同時にピラジン環を用いることで、超分子構造の構築にも期待した。

[結果と考察] 合成は Scheme 1 に従って行った。電解法によりラジカルカチオン塩の作製を行ったところ、PhCl(6% (v/v), EtOH)中で **1Gb** の  $\text{AsF}_6$  塩が単結晶として得られた。X線構造解析の結果を Figure 1 に示す。

ドナー:アニオン比は 4:1 で、ドナー分子は 2 分子独立で  $ab$  面に伝導層を形成している。独立な 2 種類の分子 A および B が  $B-A-A'-B'$  で積層し、カラムを形成している (Figure 2)。重なり積分値の計算を行ったところ、ドナー分子、A と B において二量化がみられた。抵抗の温度依存性を調べると室温伝導度が  $3.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーが  $1.4 \times 10^{-1} \text{ eV}$  である半導体であった。



### 第 3 章 立体障害を導入した DT-TTF 誘導体の合成と構造、物性



[序論] DT-TTF 誘導体は二次元的な分子配列をとり、低温まで金属的な塩を与えることが知られている。また、Figure 3 に示すように DT-TTF 誘導体は TTF 骨格に HOMO の寄与が大きいことが知られている。HOMO の寄与の小さな R に原子半径の大きなセレン原子を導入することで立体障害として働き二量体間の相互作用を適度に弱めることが可能である。二量体間の相互作用を弱めることにより、バンドが分裂し、実効的なバンド幅 ( $W$ ) を減少させ金属相と絶縁相の間にある超伝導相の探索を目指した。そこで、R にエチレンジセレン基(B)、メチレンジセレン基(D)およびセレンメチル基(E)を導入した、新規ドナー **1Ba-1Bc**, **1Da-1Dc** および **1Ea-1Ec** の合成を行った。新規ドナーのラジカルカチオン塩の作製を行い、得られたラジカルカチオン塩の構造と物性を示す。

[結果と考察] Scheme 1 に従って合成を行った。電解法によりラジカルカチオン塩の作製の検討を行ったところ、**1Ba** の多くの塩において期待通り二量化が起こっていた。二量体間の相互作用を弱めることは実現したが、ドナー:アニオン比が 1:1 であったため、バンド絶縁体であった。対イオンの

Table 1. 重なり積分値  $S (\times 10^{-3})$

	$(1Ba)_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$(1Ba)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$
c1	13.1	13.6
c2	23.6	23.6
a	-2.30	-2.19
p	3.50	3.30
q	6.72	6.54

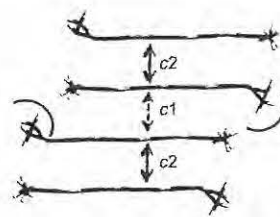
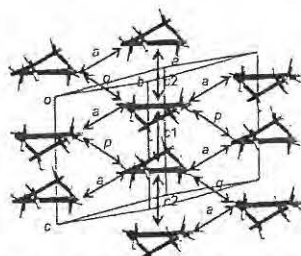


Figure 5.  $(1Ba)_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  におけるドナー分子の重なり様式。

形状、サイズを調整したところ、**1Ba** と  $\text{Au}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  との塩において適度な二量化をもつドナー:アニオン比が 2:1 の塩を得ることに成功した。2つの塩ともに同型であったので、 $\text{Ag}(\text{CN})_2$  塩について示す。ドナー分子は1分子独立であり、head-to-tail型で積層し、*c*軸に沿ってカラムを形成している(Figure 4)。*c1*の重なり様式ではエチレンジセレン基の立体障害を避けるため、分子長軸方向のずれが 4.78 Å と大きな値になっている(Figure 5)。一方、*c2*の重なり様式はエチレンジセレン基の立体障害の影響が少ないため、分子長軸方向のずれが 1.42 Å と小さい。 $\text{Ag}(\text{CN})_2$  塩および  $\text{Au}(\text{CN})_2$  塩について拡張ヒュッケル法を用いて重なり積分値の計算を行ったところ、Table 1 のようになり、カラム内(*c1*, *c2*)に大きな重なり積分値を持つ( $\text{Ag}(\text{CN})_2$ : *c1* = 13.1, *c2* =  $23.6 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2$ : *c1* = 13.6, *c2* =  $23.6 \times 10^{-3}$ )。*c2*の方が *c1* よりも重なり積分値が大きく、二量化がみられる。以上のことから、エチレンジセレン基の導入は二量体の形成に有効な分子設計と考えられる。強結合近似によりバンド計算を行うと適度なバンドギャップを生じたバンド構造となっており、二次元的なフェルミ面を示した(Figure 6)。抵抗の温度依存性はFigure 7に示すように室温から金属的挙動を示し、 $\text{Ag}(\text{CN})_2$  塩および  $\text{Au}(\text{CN})_2$  塩はそれぞれ 34, 266 K で抵抗値が最小となった。結晶構造は明らかになっていないが、**1Ba** と  $\text{SbF}_6$  塩や  $\text{GaCl}_4$  塩とのラジカルカチオン塩についてはそれぞれ 3.5, 6.2 S/cm と比較的高い室温伝導度を持っていた。

#### 第4章 立体障害を導入した DT-DSDTF 誘導体の合成と構造、物性

[序論] DT-TTF 誘導体の TTF 骨格内の硫黄原子をセレン原子に変えた DT-DSDTF 誘導体が合成され、それらのラジカルカチオン塩は低温まで金属的な状態を保持することが知られている<sup>[5-7]</sup>。第3章で述べたように DT-TTF 誘導体の HOMO は TTF 骨格の寄与が大きい。したがって、TTF 骨格の硫黄原子をセレン原子に置換すると HOMO の重なりが大きくなる。これによるバンド幅(*W*)の増大が金属状態の安定化の紀元と考えられている。この系の R にエチレンジチオ基(A)、エチレンジセレン基(B)およびプロピレンジチオ基(C)などの立体障害を導入、および R' に立体障害としてエチル基を導入することで *W* の減少が期待され、より微細な *W* のチューニングが可能になると考えた。そこで金属相と絶縁相の間にある超伝導相の探索を目的として化合物 **2Ab**, **2Ba-2Bc**, および **2Ca-2Cc** の合成を行い、ラジカルカチオン塩の作製および電荷移動錯体の作製を行った。

[結果と考察] Scheme 1 に従って合成を行った。DT-TTF 誘導体 **1Ab** と TCNQ との電荷移動錯体が超伝導を示すことがわかっている。そこで、セレン原子を導入した **2Ab** と TCNQ との電荷移動錯体の作製を行ったところ、結晶構造の異なる複数の単結晶が得られた。結晶学データを以下に示す。(Type 1:  $a = 7.335(2)$ ,  $b = 7.977(5)$ ,  $c = 26.51(2)$  Å,  $\angle = 85.87(4)$ ,  $\textcircled{\theta} = 85.07(3)$ ,  $\textcircled{\phi} = 62.93(2)^\circ$ ,  $V = 1375(2)$  Å<sup>3</sup>; Type 2:  $a = 6.511(5)$ ,  $b = 8.007(6)$ ,  $c = 26.27(2)$  Å,  $\angle = 90.50(2)$ ,  $\textcircled{\theta} = 91.76(2)$ ,  $\textcircled{\phi} = 95.16(2)^\circ$ ,  $V = 1363(2)$  Å<sup>3</sup>) *a* 軸長と角度  $\angle$ ,  $\textcircled{\theta}$ ,  $\textcircled{\phi}$  に違いが見られる多型が存在することがわかった。Figure 8 に結晶構造を示す。Type 1 の構造は既知の(**1Ab**)(TCNQ)と同型であり、ドナー層が  $\textcircled{\theta}$  型配列、TCNQ 層が  $\textcircled{\theta}'$  型配列をとる。TCNQ 層は二量化の度合いが非常に強くなっている。伝導度測定の結果、(**1Ab**)(TCNQ)は 18 K 付近で抵抗の増大が見られた<sup>[4]</sup>がセレン原子を導入した(**2Ab**)(TCNQ)では 9 K まで抵抗の増大は見られなかった(Figure 9)。一方で、Type 2 の構造では、ドナー層は Type 1 と同様  $\beta$  型分子配列であったが、TCNQ 層

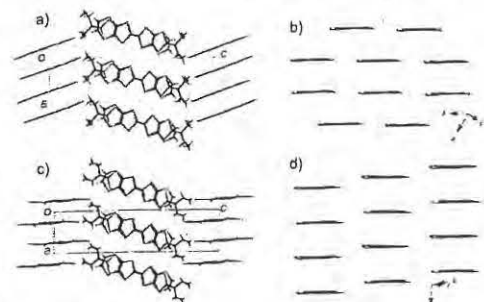


Figure 8. (**2Ab**)(TCNQ)の結晶構造: a) Type1, b) Type1のTCNQ, c) Type2, d) Type2のTCNQ層。

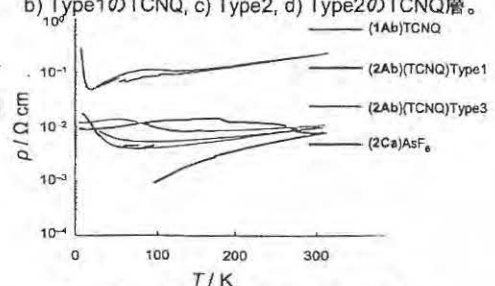


Figure 9. (**2Ab**)(TCNQ), (**2Ca**)AsF<sub>6</sub>塩の

は二量化の度合いが弱くなっており、ユニフォームに  $a$  軸に沿って積層している。また、上記 2 つの多型と異なる Type 3 の多型も存在する。結晶構造は明確になっていないが、室温から低温まで (9 K) までほとんど温度依存しない伝導挙動を示す (Figure 9)。また、電解法によりラジカルカチオン塩の作製を行ったところ R に立体障害として働くプロピレンジチオ基を導入したドナーにおいて  $(2\text{Ca})_2\text{AsF}_6$  の単結晶が得られた。結晶構造解析の結果、 $(1\text{Ba})_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  に類似した @ 型の分子配列をとることが明らかになった。バンド計算から  $(2\text{Ca})_2\text{AsF}_6$  は擬一次元的なフェルミ面を持つ金属であることが示唆された。伝導度測定の結果、42 K まで抵抗値の上昇を抑制でき、その後、緩やかに抵抗値が上昇した。このことから圧力下での伝導度測定を行うことで、超伝導の発現に期待が持たれる。