

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	古田 圭介
審査委員	主査 御崎 洋二
	副査 内藤 俊雄
	副査 山本 貴
	副査 白旗 崇

### 論文名

新規 DT-TTF 誘導体の合成と性質

### 審査結果の要旨

分子性導体の構成成分として知られるテトラチアフルバレン (TTF) に、2-アルキリデン-1,3-ジチオール環が縮環した DT-TTF 誘導体は興味深い物性を示す分子性導体を与えるため、精力的に研究されており、超伝導特性が発現する物質も見いだされている。しかしながら、DT-TTF 系分子性導体は結晶構造が明らかになっていない物質が多数存在し、その興味深い物性と結晶構造の相関についての知見が少ないという問題点がある。この問題点が解決されると、新たな超伝導体を開発する指針を示すことが可能となる。

本論文では、この問題点を解決するために様々な置換基を導入する、あるいは TTF 骨格中の硫黄をセレン原子に置換するなどの分子修飾を複合させた新規 DT-TTF 誘導体を合成し、新規 DT-TTF 系分子性導体の結晶構造と物性についてまとめている。

第一章は、緒言であり、本研究の背景と目的についてまとめている。

第二章では、DT-TTF 骨格に電子求引性の芳香環であるピラジン環が縮環したドナー分子の合成に成功し、電気化学的性質を調べることで、オンサイトクーロン反発 ( $U$ ) が他の DT-TTF 系ドナーより大きくなっていることが明らかにしている。

第三章では、立体障害として働くエチレンジセレノ基やシクロヘキセン環を有する DT-TTF 誘導体を合成し、それらを成分とする分子性導体の伝導性、磁気特性、結晶構造を明らかにしている。エチレンジセレノ基が置換した DT-TTF 誘導体のラジカルカチオン塩の伝導挙動において、低温で徐々に抵抗が上昇することが見いだされた。結晶構造解析を行い、その結果に基づいたバンド計算から、この塩が狭いバンド幅の強相関電子系の物質であることを明らかにしている。

第四章では、TTF 骨格中の硫黄原子を一部セレン原子に置換した DT-TTF 類縁体である DT-DSDTF 誘導体を合成した。さらに、立体障害として働く置換基を導入することにより、バンド幅のチューニングを志向した分子設計を検討した。既知の超伝導体である (EtDTET)(TCNQ) と同型構造である CT 錯体を得ることに成功した。2 K までの抵抗測定と磁気測定の結果、超伝導転移は観測されなかった。この結果からセレン原子置換に基づく化学圧によって、超伝導転移温度  $T_c$  が 2 K よりも低温側までシフトしたと考えられる。一方、常圧で半導体的な性質を示す  $\theta$  型の DT-TTF 系伝導体と同型のラジカルカチオン塩も得られており、この

物質においては室温伝導度が上昇し、活性化エネルギーが低下していることを明らかにしている。

第五章では、より微細なバンド幅のチューニングを行うために TTF 骨格中全ての硫黄原子をセレン原子に置換した分子を設計し、合成を検討した。新しいドナー分子を合成するための鍵となる中間体であるリン酸エステル誘導体を効率良く、かつ安定した収率で得るための合成条件を見出すことに成功している。この検討結果は本章で扱う DT-TTF 系分子以外のドナー分子合成にも応用可能であり、汎用性の高い条件を提供することに成功している。新規ドナー分子を構成成分とする伝導性物質の構造と物性に関する知見は十分に得られていないが、合成条件が確立されたことによって今後の発展が見込まれている。

第六章では、有機金属錯体アニオンを用いた新規 DT-TTF 系伝導体の作製を行い、電解結晶成長における溶媒の違いにより、異なる伝導性、結晶構造を示すラジカルカチオン塩が得られることを見いだしている。

以上、本論文において、DT-TTF 分子系に化学修飾を施すことにより、分子性導体の物性と構造の相関に関する知見が示されており、得られた研究成果は新たな超伝導体を開発するための指針を与えうるものと考え、構造有機化学、固体物性化学、材料化学等の研究分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値する事を認める。