

(第3号様式) (Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 木下 直哉

論文名: 有機超伝導体の開発を目指した新規TTF類縁体に基づく分子性導体の合成と物性
(Dissertation Title)

テトラチアフルバレン(TTF)は、分子性導体の構成成分として活発に研究が行われてきた。本学位論文では、新たな有機超伝導体の開発を目的とした新規TTF類縁体の合成と、その分子性導体の物性について記述した。

第1章 緒言

本章は緒言であり、本研究の背景と目的についてまとめた。

第2章 メチル基を導入した新規ST-STP系導体の合成と物性

TTFとTSFが直接融合した構造を持つST-STPは、分子内電荷秩序を示す物質の候補として興味を持たれているものの、混合原子価塩ではドナー分子の配向に乱れが生じており、分子内電荷秩序状態は観測出来ていない。本章では、ST-STPに対して電子的、立体的な効果を考慮した置換基としてメチル基を導入した新規ST-STP系ドナーを設計した。電解酸化法によって単結晶化したDM-ST-STP塩の構造解析から、ドナー分子内において正電荷の不均化の存在が示唆された。得られた塩はいずれも室温から低温まで金属的な伝導挙動を示した。

第3章 TTF, TSFで構成された新規オリゴマーに基づく分子性導体の合成と物性

本章では、新たな分子内電荷秩序系物質の開拓を目指して、TTFとTSFをメチレンジチオ鎖によって架橋した新規オリゴマー分子を設計した。2つのTTFユニットと1つのTSFユニットで構成された三量体分子(triad)において、八面体アニオンを対とする塩の作製に成功した。結晶構造解析から、triad塩のドナー分子内において正電荷の不均化の存在が示唆された。また、この正電荷の不均化の度合いは高温の低抵抗相では小さいものの、低温の高抵抗相では1つのTTFユニットに正電荷が偏り、分子内で0, 0, +1の不均化状態をとることが分かった。

第4章 π 縮小型TTP系導体の合成と物性

二分子のテトラシアフルバレン(TTF)が融合した構造を持つTTPは、低温まで安定した分子性金属を与えやすい。本章では、TTPの金属状態の不安定化に伴った超伝導発現を期待し、 π 共役系を一部縮小した新規TTP系ドナーを設計した。得られたDMDT-DH-TTP塩はいずれも金属的な伝導性を示し、低温(5–7 K)で金属–絶縁体転移とみられる抵抗率の増加を示した。一方、DMDT-DA-TTP塩はいずれも約150 Kより低温で半導体的な伝導挙動を示し、積層カラム内でのドナー分子の二量化に伴ったMott絶縁体であると示唆された。

第5章 π 縮小型DTEDT系導体の合成と物性

TTP類縁体であるDTEDTは、TTPと同様に低温まで安定した分子性金属を与えやすい。そこで本章では、第4章において検討した π 共役系縮小の分子設計をDTEDTに対して適用した新規ドナーを設計した。得られた電荷移動塩はいずれも室温から半導体的な伝導挙動を示しており、DTEDT系導体の金属状態の不安定化に成功した。いずれの塩も積層カラム内で強く二量化しており、第4章の π 縮小型TTP塩と同様にMott絶縁体であると示唆された。

第6章 アキラルなジメチルエチレンジチオ基を導入した新規TSF系導体の合成と物性

TTFの硫黄原子をセレン原子に置換する分子設計は、導電率の増加に伴った金属状態の安定化、および超伝導体の開発に有効な分子修飾方法である。また、安定した分子性金属に対して立体障害を導入する分子設計も、超伝導体開発において有力な分子修飾方法である。本章では、上記の設計指針に適合した分子設計として、アキラルな立体構造を持つジメチルエチレンジチオ基を導入した新規TSF系ドナーを設計した。種々の対アニオンからなる電荷移動塩が得られ、いずれの塩も積層カラム内ではある程度の二量化を示した。一方、セレン原子によって積層カラム間に比較的大きな相互作用が存在しており、二次元的なフェルミ面を持つ高導電性の金属塩が得られた。

第7章 キラルなジメチルエチレンジチオ基を導入した新規DT-TTF系導体の合成と物性

ジメチルエチレンジチオ基は立体異性体として(*S,S*)や(*R,R*)の構造を持つため、キラルな置換基として利用できる。さらに、立体障害として金属状態の不安定化にも働くと予想されるため、反転対称性が欠如した有機超伝導体の開発が期待できる。そこで本章では、キラルなジメチルエチレンジチオ基を導入した新規DT-TTF系ドナーを設計した。また、結晶構造や導電性の比較としてアキラルな立体異性体も合成し、その物性を調査した。X線結晶構造解析から、キラルなドナーを用いた電荷移動塩はキラル系空間群 $P1$ (#1)で結晶化しており、ラセミ体のドナーを用いた電荷移動塩はアキラルな空間群 $P-1$ (#2)で結晶化していた。いずれの塩も類似した結晶構造を示しており、類似した導電性を示すことが分かった。

第8章 総括

本章は総括であり、第2章から第7章の内容を総括してまとめた。