

(第 6 号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏 名	木下 直哉
審査委員	主査 御崎 洋二 副査 内藤 俊雄 副査 白旗 崇貴 副査 山本 貴

### 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

### 審査結果の要旨

テトラチアフルバレン(TTF)やそのセレン類縁体であるテトラセレナフルバレン(TSF)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。本論文は、様々な化学修飾を施した新規TTF系分子を合成し、それらを伝導成分とした分子性導体の構造と電気伝導性についてまとめている。

第1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2章では、TTFとTSFが融合したドナー(ST-STP)に電子供与性のメチル基をTTF部位に導入したDM-ST-STPを合成し、それをドナーとして用いた分子性導体の構造と伝導性について検討している。ドナー分子内において正電荷が不均化していることを示唆する結果を得ている。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すことを見出している。

第3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について検討している。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ている。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を示唆する結果を得ている。また、この正電荷の不均化の割合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を見出している。

第4章では、低温まで安定した分子性金属を与えやすい融合型TTF二量体(TTP)の $\pi$ 共役系を一部縮小したDMDT-DH-TTPおよびDMDT-DA-TTPを設計・合成し、それらを用いた分子性導体について検討している。得られたDMDT-DH-TTP塩が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すことを明らかにしている。一方、DMDT-DA-TTP塩がいずれも約150 Kより低温で半導体的な伝導挙動を示す起源について、結晶構造解析およびバンド計算の結果に基づいて考察することで、積層カラム内でのドナー分子の二量化に伴ったMott絶縁体であると結論付けている。

第5章では、ビニル拡張されたTTP(DTEDT)がTTPと同様に低温まで安定した分子性金属を与えやすいことに鑑み、第4章において検討した $\pi$ 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ている。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

動を示していることから、DTEDT 系導体の金属状態の不安定化に成功している。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 $\pi$ 縮小型 TTP 塩と同様に Mott 絶縁体であることを見出している。

第6章では、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・合成し、それらを用いた分子性導体の開発を行っている。種々の対アニオンからなる電荷移動塩の構造と物性について検討し、いずれの塩も積層カラム内ではある程度の二量化を示すこと、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金属であることを明らかにしており、高導電性の分子性金属を与えやすい新規ドナーの開発に成功している。

第7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 系ドナーについて検討している。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、その物性を調査している。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で、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で結晶化することを見出している。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を明らかにしている。

第8章では、第2章から第7章の内容を総括してまとめている。

以上、本論文において、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。