

氏 名	たに ぐち まさ てる 谷 口 正 輝
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2018 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Structures and Physical Properties of Organic Molecular Conductors (有機分子性導体の構造と物性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 一 義 教 授 横 尾 俊 信 教 授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

特異な電子機能を有する物質を創製するためには、構成分子及びその結晶状態の構造並びに電子状態の関係を理解し、制御することが不可欠である。本論文は、新規な有機分子性導体の構造と物性に関して、分子設計の立場から実験的並びに理論的に詳細に研究した成果をまとめたものであって、緒論、第一部（四章）、第二部（二章）、第三部（二章）並びに結論からなっている。

緒論では、有機分子性導体の主要メンバーである有機伝導体の構造・物性、並びに有機超伝導体の研究背景について述べており、特にこれら伝導体のドナー分子に対する設計指針を整理・提示している。

第一部は、二量化するドナー配列を与えるための分子設計について系統的に論じ、また新たなテトラシアノキノジメタン(TCNQ) 錯体の構造・物性について述べている。

第一部第一章においては、立体障害をもたらす置換基のドナー配列への影響を検討するため、メチル、プロピレン、ブチレン基で置換したテトラチアペンタレン(TTP) 類縁体を新たに合成し、その伝導性錯体の構造と物性を明らかにしている。その結果、 κ 型のドナー配列には立体障害の大きな置換基がむしろ有効であることを示唆している。

第一部第二章では、第一部第一章で得られた知見を確認するため、ブチレン基より立体障害が小さいと考えられるエチレンジオキシ基で置換した TTP 類縁体を新たに合成し、その伝導性錯体の結晶構造、電子状態、及び輸送現象について検討している。さらに立体障害に関して系統的に考察を行い、 κ 型を与えるドナーの有効な設計指針を確立している。

第一部第三章では、2-[4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジセレンオール-2-イリデン]-5-[4,5-エチレンジオキシ-1,3-ジチオール-2-イリデン]-TTP(TMEO-ST-TTP) 錯体の分子構造及び輸送現象の検討を行い、幾つかの錯体が金属的な伝導挙動を示すこと、さらに X 線構造解析によって、 ClO_4 、 AsF_6 、 PF_6 及び TaF_6 塩が二量化した β 型構造を持つことを明らかにしている。

第一部第四章では、2-[4,5-ビス(チオメチル)-1,3-ジチオール-2-イリデン]-5-[4',5'-シクロヘキセノ-1',3'-ジチオール-2'-イリデン]-TTP(CHTM-TTP) と TCNQ との錯体を合成し、その構造解析並びに電気的・磁気的性質を検討している。その結果、この錯体が 30K まで金属的性質を示し、局在スピンの消滅することを見い出している。さらに、5 倍周期、2 倍周期をもたらすような二回にわたる構造相転移が生ずることを明らかにしている。

第二部は、TTP よりも電子相関が強いと期待される、1,3-ジチオール-2-イリデンが融合した TTF(DT-TTF) 誘導体から成る伝導性錯体の構造と物性に関して詳細に述べている。

第二部第一章においては、DT-TTF 誘導体の合成を行い、金属的な伝導性錯体を得ることに成功している。特に 20K で金属-半導体転移を示したメチル基で置換された DT-TTF(MeDTDM) の AsF_6 塩が、ある程度二量化した β 型のドナー配列を持つことを明らかにしている。

第二部第二章では、DT-TTF のセレン類縁体の一つである 2-シクロペンタニリデン-1,3-ジチオロ [4,5-*d*] ジセレナ

ジチアフルバレン (CPDT-STF) と TCNQ の錯体の結晶構造, 電子構造, 輸送現象及び磁気的性質の検討を行っている。この錯体ではドナー層と TCNQ 層がそれぞれ伝導電子と局在電子を担うことを熱起電力並びに磁化率の測定から明らかにしており, 伝導電子と局在電子の共存系の開発に成功している。

第三部では, 分子内振電相互作用が介在する電子対形成機構に基づく超伝導機構について理論的な考察を行っている。

第三部第一章においては, 低温まで金属的な錯体を与えるドナー分子についての従前の設計指針である重原子の導入と π 共役系の拡張が, 振電結合定数に与える効果を調べるため, 五種類のドナー分子についての分子内振電相互作用の結合定数の導出を行っている。その結果, むしろ軽い原子を持つ小さな π 共役系分子が強い分子内振電相互作用を与えることを, 初めて理論的に指摘している。

第三部第二章では, 超伝導体である β -(BEDT-TTF)₂I₃ (BEDT-TTF: ビスエチレンジチオ-TTF) において分子内振電結合定数の値を 0.705, 分子間振電結合定数の値を 0.037 と見積り, 前者が常伝導及び超伝導機構に対して支配的であることを示唆している。

結論においては, 本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は, 新規な有機伝導体, 有機超伝導体, 及び伝導性と磁性が共存する磁性伝導体などの有機分子性導体の開発に向けて, 実験・理論の両面から試みた研究の結果をまとめたものであり, 得られた主な成果は次の通りである。

1. テトラチアペンタレン (TTP) 骨格にさまざまな化学修飾を施し, κ 型結晶構造の構築に成功した。さらに, 導入した置換基と結晶構造の関係を系統的に調べることにより, TTP 系において κ 型構造を与えるドナーの分子設計を提案した。
2. TTP 誘導体とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の電荷移動錯体が新規な構造相転移を示すことを見出し, その結晶・電子構造, 及び電気的・磁気的物性を総合的に検討した。
3. 1,3-ジチオール-2-イリデンが融合したテトラチアフルバレン (DT-TTF) のセレン類縁体と TCNQ との錯体の構造と電子物性評価を多角的に行い, この錯体が遍歴電子と局在電子の共存する新しい電子系であることを明らかにした。
4. 五種類のドナー分子についての分子内振電相互作用を理論的に解析し, 軽い原子を持つ小さな π 共役系分子が, より高い転移温度を持つ超伝導体を与え得ることを初めて明らかにした。
5. TTF 系超伝導体の分子内及び分子間振電相互作用を解析し, 電気抵抗の発現及び超伝導機構には前者が大きく寄与することを理論的に明らかにした。

以上要するに本論文は, 種々の新規な有機分子性導体の結晶構造並びに電子物性が構成分子種の差異に依存することに着目しつつ, それらの電子機能の予測と制御についての系統的知見を得たものであり, 学術上, 実際上寄与するところが少なくない。よって, 本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また, 平成13年1月19日, 論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果, 合格と認めた。