

氏 名 小 島 絵美子

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第449号

学位授与の日付 平成12年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

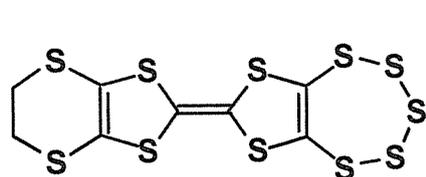
学 位 論 文 題 目 Synthesis and Characterization of Novel Molecular
Conductors Based on Sulfur, Selenium and
Tellurium-containing Donors

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 薬師 久彌
教 授 小林 速男
助 教 授 井上 克也
助 教 授 鎌田 雅夫
助 教 授 御崎 洋二 (京都大学)

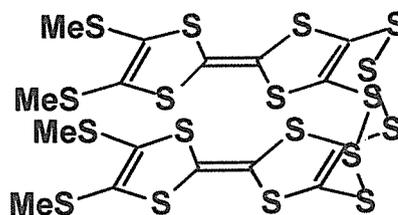
A large number of donor and/or acceptor molecules have been produced for the development of novel molecular conductors so far. Many organic conductors have columnar structures, where the conduction pathways are formed by intracolumnar and intercolumnar contacts. The dimensionality of the system is determined by the anisotropy of these interactions. The one-dimensional conductor has a tendency to show metal-insulator transition at low temperature. Therefore, it is very important in the molecular design to develop multi-dimensional band structure. The main purpose of this thesis is to produce novel types of molecular conductors on the basis of newly synthesized donors. The present thesis is composed of eight chapters.

In Chapter 1, as an introduction, the author described the history of organic molecular conductors.

In Chapter 2, a novel pentathio-substituted donor **1** was treated. The neutral molecules have the two-dimensional network through sulfur atoms between the pentathio groups and TTF moieties. The ClO_4^- salt has no intermolecular $\text{S}\cdots\text{S}$ contact between the donor columns owing to the anions and crystal solvents located between them, however, there are several short intermolecular contacts mediated by the sulfur atoms of TTF moieties in the dimer. This salt is semiconductor with an activation energy of 0.11-0.13 eV and room temperature electrical conductivity is comparatively high (3.7×10^{-2} - $3.8 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) for 1:1 salt because of its tight one-dimensional stacking.



Pentathio-substituted donor **1**

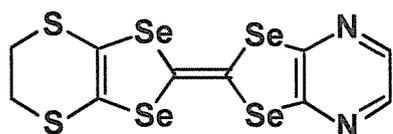


TTF dimer bridged by two trisulfide chains **2**

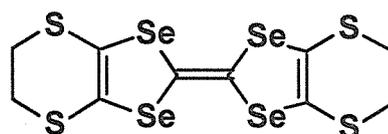
In Chapter 3, the first synthesis and structure of a novel cyclophane-like bridged TTF dimer **2** was described. The TTF dimer shows two pairs of reversible one-electron redox waves and one pair of reversible two-electron redox wave, suggesting the existence of intradimer interaction between two TTF moieties. The electrical property of its ClO_4^- salt was insulating because of the dicationic state of the donors and its undesirable crystal structure.

In Chapter 4, the crystal structure and electrochemical properties of a novel unsymmetrical donor containing pyrazino-ring, PEDTTSeF, were investigated. The

BF_4^- , ClO_4^- , GaCl_4^- , PF_6^- and AsF_6^- salts showed metallic behavior down to low temperature and several of them show metal-insulator transitions. The BF_4^- and ClO_4^- salts have the unique donor arrangement resembling to β^- -like structure and 2:1 composition of donor-to-anion. They stack in the zig-zag manner with periods of three layers of donors, giving a six-periodic sigmoidal stacking and there is, thus, no distinct column in the crystal. Furthermore there are many short intermolecular contacts and two-dimensional networks. The paramagnetic susceptibility of the BF_4^- salt is almost constant throughout the temperature range of 300-2 K, indicating the Pauli paramagnetism of the metal electrons.



PEDTTSelF



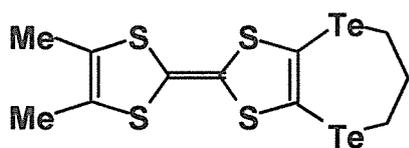
BETS

Chapter 5 treated the electrical and magnetic properties of κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$. The physical properties of κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$ showed this system to be the first antiferromagnetic organic metal at ambient pressure ($T_N = 2.5$ K). This salt showed metamagnetic behavior when the magnetic field is applied to the direction parallel to the a -axis, the magnetization increases very rapidly and tends to be saturated around 30 kOe. The small resistivity drop observed at T_N clearly showed the existence of the interaction between π metal electrons and localized magnetic moments. In addition, this system undergoes a superconducting transition at about 1.1 K. That is, κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$ is the first antiferromagnetic organic metal exhibiting a superconducting transition below Néel temperature. Furthermore, estimated GL coherent lengths suggest that the superconductivity in this system is strongly anisotropic similar to the cases of BEDT-TTF based organic superconductors. The λ -type large peak of specific heat was also observed, suggesting the bulk antiferromagnetic transition of high-spin Fe^{3+} ions. It is strongly indicated that the superconductivity and the magnetic order coexist below T_N .

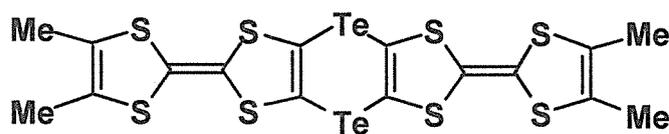
In κ -(BETS) $_2$ FeCl $_x$ Br $_{4-x}$ systems, the Néel temperature shifts to lower temperature with the increase of chlorine contents. Moreover, the direction of an easy spin axis is changed from the a -axis to the b -axis in the sample with $\text{Cl} \geq 1.2$. On the other hand, the broad peak of the electrical resistivity at 60 K, which is observed in κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$, was suppressed with increasing chlorine contents. Furthermore, the

temperature corresponding to the small drop of resistivities was in good agreement with the Néel temperatures and shifted to lower temperature with the increase of the chlorine contents. On the other hand, the critical temperature of superconductivity shifts to lower temperature with the increase of the chlorine contents and appeared at 0.7 K in the sample of Cl = 0.1. In the case of κ -(BETS)₂FeCl_{0.5}Br_{3.5}, a slight decrease of resistivity was observed below 0.7 K.

Chapter 6 treated the structures and physical properties of a newly synthesized telluro-cycle fused donor **3**. The TCNQ complex and the cation radical salts were studied. The CV result of neutral molecule showed three pairs of reversible redox waves. In the repeated cycling between 0.0 V and 1.5 V (higher than a shoulder peak around 1.4 V), only the third redox waves were gradually extinguished. The TCNQ complex showed semiconducting behavior because of its mixed-stacking structure. All the salts prepared using the telluro-cycle fused donor **3** by an electrochemical oxidation were composed of the symmetrically dimerized donor **4**. Such a dimerization at the tellurium atoms could be conducted by the high oxidation state produced during the electrochemical oxidation. The obtained cation radical salts were also semiconductors with very small activation energies of 0.03-0.06 eV. Their room temperature electrical conductivities were relatively high (1-10 S·cm⁻¹), because of the tight one-dimensional stacking in regard of the Au(CN)₂⁻ salt.



Tellurocycle-fused TTF **3**

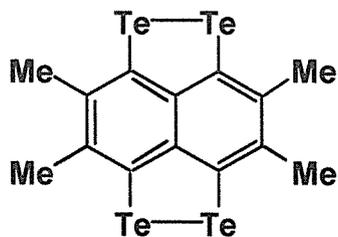


Dimerized TTF **4**

In Chapter 7, the crystal structures and physical properties of various cation radical salts of TMTTeN were examined. In (TMTTeN)₂M(CN)₂ (M = Ag and Au), the crystal structure analyses and tight-binding band calculations indicate these systems to be quasi three-dimensional conductors. The salts are highly conductive (720-760 S·cm⁻¹) and keep the metallic states down to ca. 50 K. Furthermore, Ag(CN)₂⁻ salt exhibited constant Pauli paramagnetic behavior down to 2 K. In TMTTeN(SCN)_{0.88}, the donor molecules are stacked to form columns and three-dimensional network is developed through the intermolecular Te···Te contacts between columns. The salt is highly conductive (590 S·cm⁻¹) and keep the metallic behavior down to liquid helium temperature. Furthermore, the paramagnetic susceptibility of TMTTeN(SCN)_{0.88} is almost constant throughout the temperature range, indicating Pauli paramagnetism of the system. The Fermi surface of the SCN⁻ salt is open along

the b^* and c^* directions, however, the intermolecular interactions between the donor columns are not so weak due to the three-dimensional network mediated by the protruded tellurium.

In Chapter 8, the author described the conclusion of this thesis.



TMTTeN

論文の審査結果の要旨

分子を用いて安定な金属あるいは超伝導体を設計・構築するには2次元あるいは3次元の相互作用をもちうる分子の設計と合成が必要とされる。小島絵美子氏の論文はこの様な多次元的な分子間相互作用をもつ分子を多数合成し、分子の構造と分子軌道の特色を調べ、その電荷移動塩を構造と物性の面から評価した研究である。多次元的な相互作用をもたせる目的で分子の外側に硫黄やテルル原子が張り出した分子を新たに合成しているが、合成された分子導体は第2章から第7章にわたって記述されている。

第2章では、TTF骨格の片側に硫黄の5員環を付与した新分子を合成している。この分子の1:1の過塩素酸塩では過塩素酸と結晶溶媒に遮られて多次元的な相互作用をもつ塩の構築には至っていない。電気的性質は半導体的である。

第3章では、硫黄原子で架橋されたシクロファン型のTTF二量体分子を合成している。過塩素酸と1:2の電荷移動塩を作るが、この分子は積層構造を持たず、分子間相互作用としては0次元に近い物質である。

第4章では、TTF骨格の硫黄をセレンに置換したBETSにピラジン環を付与した分子(PEDTTSeF)を合成している。この分子と BF_4^- 、 ClO_4^- 、 GaCl_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- との電荷移動塩は低温まで金属性を保持している。 BF_4^- ならびに ClO_4^- の塩は2:1の組成をもち、分子間に2次元的な相互作用をもつ。強結合バンドの計算から4枚の一次元的なフェルミ面と2枚の閉じたフェルミ面をもつと予測している。

第5章では、 κ -(BETS)₂FeBr₄およびFeCl₄との混晶 κ -(BETS)₂FeCl_xBr_{4-x}を合成している。この物質は2次元的な相互作用をもち、強結合バンドは閉じた円に近いフェルミ面をもつと予測している。この物質では高スピン状態の鉄の磁気モーメントが2.5 Kで反強磁性状態に秩序化し、さらに1.1 Kで超伝導状態に相転移する。磁気モーメントの整列は λ 型の比熱の異常として観測され、超伝導転移温度で比熱の異常が見られないことから、反強磁性状態を保持したまま超伝導状態へ転移していると推定している。反強磁性の金属というのは分子導体では初めての物質であり、さらに超伝導も絡んでおり、極めて重要な発見である。さらに反強磁性秩序を示さないFeCl₄塩との混晶を合成し、磁性、伝導性を調べて相図を作成している。第5章が本論文の白眉といえる部分である。

第6章では、TTF骨格の片側にテルル原子を含む7員環を付与した分子を合成している。この分子は電荷移動塩を作るために電気分解法を用いるとテルル原子のところで2量化し、V字型の分子に変換されることを見出している。Au(CN)₂との塩は1:0.42の組成で、2次元的な相互作用をもつ。活性化エネルギーの小さな半導体的な性質である。

第7章では、テルル原子を4つ含むTMTTeNを用いて13種の電荷移動塩を合成しているが、その中で、Ag(CN)₂、Au(CN)₂、SCN⁻との塩が金属性を示す。いずれの物質でも分子の外に張り出したテルル原子を通して3次元的な分子間相互作用をもっている。強結合バンドの計算は3次元的に閉じた小さなフェルミ面を示唆している。

以上のように、小島絵美子氏の研究は次元性を高めるための分子設計に基づいて多くの金属的な物質の合成に成功している。なかでも κ -(BETS)₂FeBr₄における反強磁性秩序と金属性さらには超伝導性との共存の発見はこの分野に大きなインパクトをもたらすと考える。よって、本論文は本学の学位論文に値すると判断する。

1時間強の論文発表に引き続いて、約1時間にわたり博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関して口述試験を行った。小島絵美子氏は有機合成や結晶作成技術に極めて堪能であると同時に、研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると判断された。学位論文は簡明な英文で書かれており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、小島絵美子氏は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。

また、公開発表会でも明解な発表をし、最終審査に合格した。