

氏 名 大坪 才華

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 923 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 磁性伝導体を目指した新規伝導性錯体の合成と物性

論文審査委員 主 査 教授 薬師 久彌
教授 小林 速男
助教授 中村 敏和
助教授 江 東林
教授 杉本 豊成（大阪府立大学）

Synthesis and Physical Properties of Novel Conducting Salts toward Magnetic Molecular Conductors

It is well known that molecular conductors originated from the pioneer works on the semiconducting properties of phthalocyanine (Eley (1948)) and condensed aromatic hydrocarbons (Akamatsu, Matsunaga and Inokuchi (1950s)) play an important role in materials chemistry. In particular, the brilliant researches of molecular conductors have recently led to the emergence of molecular electronics devices, such as organic light emitting diodes (OLED) and organic field effect transistors (OFET). Up to now, an extremely large number of molecular conductors have been developed since the discovery of the first organic metal, TTFTCNQ (1973). Among molecular conductors, magnetic molecular conductors are very unique in terms of the fact that conductivity and magnetism coexist. For example, κ -(BETS)₂FeX₄ [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene; X = Cl, Br] showed the coexistence of the superconductivity and three-dimensional (3D) magnetic order. However, there have been few reports on the magnetic molecular conductors that showed a significant magnetic coupling between conducting electrons and local magnetic moments. Therefore, the author proposed two strategies for making novel magnetic molecular conductors. One is to introduce the supramolecular interactions suitable for strong π -d coupling in organic-inorganic complexes similar to the precedent superconducting cation radical salts of BETS. The other is to design the organic donors with a stable organic radical such as TEMPO and PROXYL radicals [TEMPO = 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy; PROXYL = 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy]. Although no magnetic molecular conductor has ever been developed on the basis of these ideas, relatively strong intramolecular magnetic coupling between conducting electrons and the spins on a stable radical can be expected. If the molecular conductor composed of organic radical donors and magnetic anions can be prepared it has the possibility of the occurrence of ferrimagnetism derived from two kinds of spin systems.

This thesis describes the synthesis and physical properties of novel organic conducting complexes toward magnetic molecular conductors. The contents are divided into the following five chapters.

Chapter one briefly introduces the history of molecular conductors as the background of this thesis, which covers typical magnetic molecular conductors based on organic π donors. It is remarkable that some BETS salts show various unprecedented π -d coupled electromagnetic properties. For example, λ -(BETS)₂FeCl₄ represents the first molecular conductor that demonstrated a kind of colossal magneto resistance (CMR) and field-induced superconducting transition

Chapter two describes the preparation and physical properties of the cation radical salts of an asymmetrical π donor, PEDT-TSF [PEDT-TSF = pyrazinoethylenedithiotetraselenafulvalene] and two π donors with a pyridazine ring, PdzETSTF and PdzBOTTF in order to investigate the role of nitrogen atoms in supramolecular interactions. PEDT-TSF is a BETS analogue fused with a

pyrazine ring instead of one ethylenedithio substituent. (PEDFTSF)₂FeCl₄ is the first κ -type salt of PEDT-TSF, which showed a metallic behavior down to about 60 K. On the other hand, (PEDT-TSF)₂FeBr₄ is comprised of unique tetradic donor columns and showed a weak metallic behavior down to about 50 K. It has no strong π -d coupling, but there are many S-Br and Se-N short contacts. Thus, PEDT-TSF proved to be a suitable donor to construct organic metal layers and have a possibility to make magnetic organic conductors depending on selection of appropriate magnetic anions. Pd₂ETSTF and Pd₂BOTTF have been developed with the aim of introduction of short contacts between nitrogen and halogen atoms in the long axis direction of the molecule. (Pd₂ETSTF)(ReO₄) is a semiconductor with a high room temperature conductivity ($\sigma_{\text{rt}} = 0.45 \text{ S cm}^{-1}$) though it is a 1:1 composed cation radical salt.

Chapter three reports the preparation and physical properties of several cation radical salts of BEST [BEST = bis(ethylenediselena)tetrathiafulvalene]. BEST is a constitutional isomer of BETS, but the physical properties of their salts are quite different from each other. λ -(BETS)₂FeCl₄ is a field-induced superconductor having strong π -d coupling, but λ -(BEST)₂FeCl₄ is a semiconductor ($\sigma_{\text{rt}} = 0.1 \text{ S cm}^{-1}$) having no magnetic coupling. Although β' -(BEST)₃(CoCl₄)₂ has very short Se-Cl contacts (*e.g.* 3.174 Å), there is no π -d coupling in the salts. A molecular orbital calculation indicated that the amplitude of HOMO of BETS at the outside chalcogen atom is smaller than that of BEST. That makes a large difference between BETS and BEST in constructing conducting donor layers and π -d coupling. However, (BEST)₂FeBr₄ is a metal around the room temperature and probably has the antiferromagnetic transition point ($T_{\text{N}} = 4 \text{ K}$).

Chapter four describes the preparation and physical properties of some cation radical salts of organic radical donors incorporated with a TEMPO or PROXYL radical. (TTP-PROXYL)(FeCl₄) is the first organic conductor with two kinds of localized spin systems. Its χT -value of 4.65 K emu mol⁻¹ indicates the coexistence of high-spins of Fe³⁺ ($S = 5/2$) and PROXYL radical spins ($S = 1/2$). This salt is a semiconductor ($\sigma_{\text{rt}} = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) and has no significant coupling between the two spin systems. However, that salt might be the first step to realize of ferrimagnetic molecular conductor having two independent spin sources.

Chapter five gives a summary of this thesis and discusses shortly further perspectives for the realization of novel magnetic organic conductors based on the results of (TTP-PROXYL)(FeCl₄).

論文の審査結果の要旨

本論文は新しい磁性伝導体の開発を目的に新規な π ドナー分子や安定有機ラジカル部位を持つ π ドナー分子を合成し、新規な磁性有機伝導体を開発するための知見を得る事を目的としたものである。本論文は4章よりなる。第1章の序論では従来の有機伝導体およびラジカルドナー分子の例を簡単に示し、本論文の構成について述べている。第2章では、従来有機伝導体の構成要素としてあまり用いられてこなかった、分子周辺部位に窒素原子を導入した π ドナー分子をとり上げ、窒素分子を導入することにより有機分子の構成する π 伝導層の分子配列にどのような影響が現れるか、また対アニオンとして導入された磁性アニオンとの間で π -d相互作用を可能とするような分子配列を構築できるかを調べた。用いた分子は **PEDT-TSF** (下図参照) と略称されるピラジンとフルバレン骨格を持つ非対称 π ドナー分子である。**PEDT-TSF** 分子を用いた有機伝導体で結晶が構造決定された例は、これまで2例のみが知られているだけで、磁性アニオンを含むものは皆無であったが、大坪氏は典型的な磁性アニオンである FeCl_4^- や FeBr_4^- を含む伝導体の作成に成功した。 FeCl_4^- 塩の構造は有機分子性金属の代表的な結晶構造として有名な「 κ 型構造」をとることが判明し、また、 FeBr_4^- 塩では[110]方向にドナー分子が積層した擬二次元的な伝導層と[-110]方向に積層した伝導層が交互に配列する新規な配列様式を持つ伝導体であることが判った。これらの新規な結晶構造は含窒素非対称ドナー分子も有機伝導体の比較的良い構成要素となりうることを示すものである。またドナー分子の最高被占軌道がN原子上でカルコゲン原子とは反対の符号を持ち、これを反映して、バンド計算では比較的弱い二次元性を持つフェルミ面が得られることが判明した。第3章では、磁性超伝導体を構成することで有名な **BETS** と略称される分子の構造異性体である **BEST** と略称される分子について調べた。これまで、**BETS** 分子と FeCl_4^- や FeBr_4^- が形成する伝導体では、有機伝導体では初めての反強磁性超伝導体や磁場誘起超伝導体が発見されている。本研究では **BEST** 分子も、磁場誘起超伝導体と同型の構造を持つ結晶を与える事を発見した。しかしながら、**BEST** 伝導体は **BETS** 伝導体とは異なり半導体であった。結晶構造解析により、**BETS** 分子が折れ曲がった分子構造をしていること、および、**BEST** 伝導体は **BETS** 伝導体より単位格子体積が大きく、**BEST** 伝導体は見かけ上“負の有効圧力”を受けている状態となっており、これらのことが影響して、 λ 型 **BEST** 伝導体が半導体化したものと考えられることが判った。4章では安定有機ラジカル部位を持つ有機 π ドナー分子の合成と伝導性化合物の作成について記述した。安定ラジカル π ドナー分子を用いた有機伝導体の開発の試みは15年以前に遡ることが出来るが、最近まで有機伝導体の開発に成功した例はなく、結晶構造が決定されたものも存在していなかった。大坪氏は **Propxyl** ラジカルを持つ π ドナー分子を作成し、(**TTP-Proxyl**) FeCl_4^- の結晶化に成功し、その結晶構造を決定した。この系は組成が1:1であるために半導体であったが、結晶内に2種類の局在スピン系を持つ初めての伝導体である。この種の伝導体では2種スピン間の磁氣的相互作用により、前例のないフェリ磁性有機伝導体が発見される可能性があり、今後の発展が期待される。これらの結果は、今後の新しい磁性有機伝導体の開発研究に対して有用な知見を与えるものであり、学位を与える得るものと判定された。

