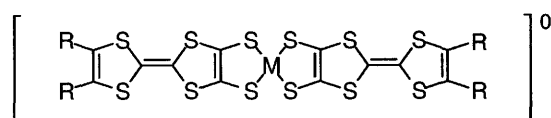


論文の内容の要旨

論文題目 金属性を示す単一成分拡張 TTF 型ジチオレン遷移金属錯体の合成と構造及び物性

氏名 鈴木 和佳子

【第1章】第1章では分子性伝導体の研究の歩みと本論文の概要を説明した。元来、中性分子は結晶中で強い相互作用を持たない絶縁体であり、金属性を示す中性分子の結晶をつくることは難しいと考えられてきた。その理由は分子性結晶の金属化には①有機分子が配列し、バンドを形成させるプロセスと②バンドを形成している分子と異種の化学種（分子やイオン）との間で電荷移動が起こりバンド内にキャリアを発生させるプロセスが必要であり、常識的に中性単一分子のみではキャリア発生は極めて困難であると考えられてきたからである。しかし最近、単一成分分子性金属である拡張 TTF (tetrathiafulvalene) 型ジチオレン配位子をもつ中性ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ ($\text{tmdt}^{2-} = \text{trimethylenetetrathiafulvalenedithiolate}$) が報告された。この分子では HOMO (最高被占軌道) と LUMO (最低空軌道) のエネルギー差が小さく、また結晶中での分子間の横方向の相互作用が大きいため、HOMO バンドと LUMO バンドが交差してバンド内にキャリアが発生し、金属状態が実現する。本研究ではこうして開発された“単一成分分子性金属”の構造、電子状態、物性等を更に探究すべく、新規な拡張 TTF 型ジ

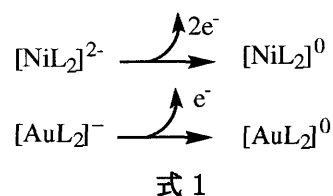


M = Ni, Pd, Au R = -CH₃...dmdt
2R = -(CH₂)₃...tmdt
R = -H...dt
R = -SⁿPr...C3-tdt

拡張 TTF 型ジチオレン遷移金属錯体

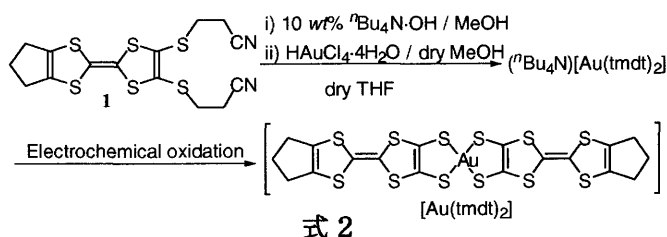
チオレン遷移金属錯体について検討した。

【第2章】第2章では拡張 TTF 型ジチオレン金錯体について議論した。Ni²⁺と Au³⁺（何れも *d*⁸ 電子状態）に、-2 価のジチオレン配位子 L²⁻が2つずつ配位した場合、ニッケル錯体は[NiL₂]²⁻となり、金錯体は



[AuL₂]⁻となる。中性錯体を形成するためには、[NiL₂]²⁻では二電子酸化を、[AuL₂]⁻では一電子酸化を受ける（式1）。従って中性錯体である[AuL₂]⁰は、[NiL₂]⁰とは異なり、1分子が奇数電子をもつ。この奇数電子の存在によって、大きなフェルミ面が与えられるものと考えられるため、中性ジチオレン金錯体は単一成分分子性金属へのアプローチとして大変興味深い。そこでジチオレン金錯体[Au(tmdt)₂]と[Au(dmdt)₂]（dmdt²⁻ = dimethyltetraethiafulvalenedithiolate）を新たに合成し、それらの物性について検討した。[Au(tmdt)₂]はアルゴン雰囲気下で式2に従い合成した。tmdt 配位子 1 の保護基を THF 中、10wt%水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムメタノール溶液で外し、

四塩化金(III)酸・四水和物と反応させることで (nBu₄N)[Au(tmdt)₂] が得られた。この錯体を THF 中 0.1 μA で電解酸化することで黒色



粉末の [Au(tmdt)₂] が得られた。[Au(tmdt)₂] の加圧成形試料による室温電気伝導度は 12 S·cm⁻¹ (E_a = 22 meV) であり、単一成分中性分子としては比較的高い伝導度を示した。XPS と NEXAFS の測定により、[Au(tmdt)₂] 中の Au イオンは3価であり、酸化は主に配位子部分で起きていることが示唆された。[Au(tmdt)₂] のスピン磁化率は、100 K 以下で急激な減少を示した（図1）。磁場を変えた静磁化率測定でも、300 K—100 K では温度依存性はほとんどみられなかったが（Pauli 常磁性）、100 K 付近で静磁化率の減少がみられた。この磁気的な異常は反強磁性相転移の可能性を示唆する。[Au(tmdt)₂] と [Au(dmdt)₂] は結晶性が悪く X 線単結晶構造解析を行うことができなかったが、SPRING-8 の放射光を用いた X 線粉末回折測定により [Au(tmdt)₂] は [Ni(tmdt)₂] と同型であることがわかった。そこで粉末回折のデータを用いて MEM/Rietveld 法により構造解析を行った。（triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 6.4129(1), *b* =

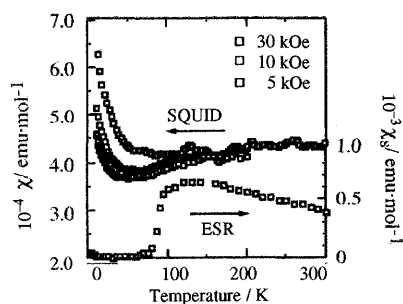


図1 [Au(tmdt)₂]の磁性。

7.5514(2), $c = 12.1543(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.473(3)$, $\beta = 96.698(2)$, $\gamma = 103.008(3)^\circ$, $V = 569.21(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R_{wp} = 0.028$, $R_1 = 0.073$) 図2に [Au(tmdt)₂]の 1.0 e\AA^{-3} の等電子密度面で与えられた三次元電子密度分布を示す。結晶中にはファンデルワールス半径の和以内の S...S 接触が三次元方向にみられた。 [Au(dmdt)₂]の加圧成形試料の室温電気伝導度は $12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、活性化エネルギーは 9 meV とかなり小さい。30 kOe で測定した静磁化率は室温から 50 K 付近まで

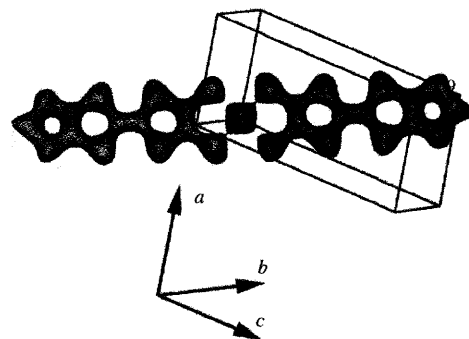


図2 [Au(tmdt)₂]の三次元電子密度分布 (1.0 e\AA^{-3}) .

Pauli 常磁性的であり [Au(dmdt)₂]は本質的に金属であると考えられる。以上の結果から [Au(tmdt)₂]と [Au(dmdt)₂]は両者共に金属であることが示唆された。

【第3章】第3章では無置換 TTF 型ジチオレン配位子 dt²⁻ (tetrathiafulvalenedithiolate) を導入した錯体の構造と物性について議論した。dt 配位子は平面性が高いことが知られており、dt 錯体は固体状態で密な充填をもつ分子間相互作用の大きな結晶の生成が期待される。そこで、 [Ni(dt)₂]と [Pd(dt)₂]を合成し、それらの構造と物性を調べた。

[Ni(dt)₂]の加圧成形試料の室温電気伝導度は $16 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($E_a = 30 \text{ meV}$) と比較的高い伝導性を示した。5 kOe で測定した静磁化率は Pauli 常磁性的な挙動を示し、高温領域では金属であることが示唆された。

一方、 [Pd(dt)₂]の加圧成形試料は室温電気伝導度が $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($E_a = 94 \text{ meV}$) の半導体であった。この錯体は本研究において未知な粉末試料として初めて構造が決まった金属錯体である (図3)。(monoclinic, $P2_1/m$, $a = 10.0465(2)$, $b = 11.5882(2)$, $c = 7.9613(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.7677(5)^\circ$, $V = 920.41(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_{wp} = 0.039$, $R_1 = 0.071$) [Pd(dt)₂]は、1つの分子

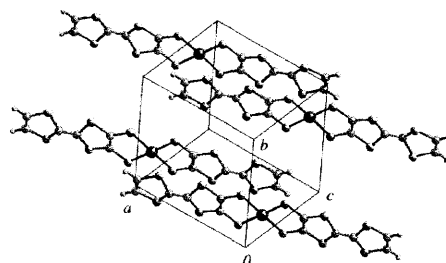


図3 [Pd(dt)₂]の結晶構造.

に2分子が橋かけした構造をもち、S...S 近接距離が [100]方向と $[10 \bar{1}]$ 方向にみられた。 [Pd(dt)₂]について、試験的に行った強束縛近似バンド計算の結果からも [Pd(dt)₂]は半導体であることが示唆された。

【第4章】C3-tdt (di-*n*-propylthiotetrathiafulvalenedithiolate) 配位子を有する金属錯体は、溶解性が高く、良質な単結晶が得られることが期待される。そこで第4章では、結晶構造の決定を目的として、C3-tdt²⁻を導入したパラジウム錯体 [Pd(C3-tdt)₂]

と $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ を合成し、それらの構造と物性について議論した。更にこれらの錯体の結合距離の比較から単一成分分子パラジウム錯体の電子構造について検討した。暗赤色板状結晶 $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ と黒色板状結晶 $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ の構造は X 線結晶構造解析により決定した。

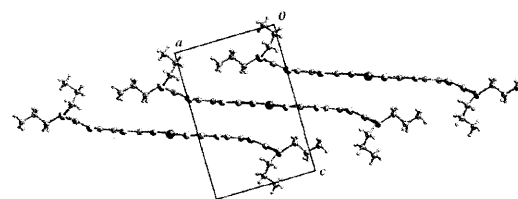


図4 $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ の結晶構造

$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$; monoclinic, $P2_1/a$, $a = 13.329(4)$, $b = 16.699(5)$, $c = 25.076(7)$ Å, $\beta = 81.786(7)^\circ$, $V = 5524(2)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.059$, $R_w = 0.063$. $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$; triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.007(7)$, $b = 12.019(9)$, $c = 15.92(1)$ Å, $\alpha = 112.14(1)$, $\beta = 89.665(2)$, $\gamma = 90.02(1)^\circ$, $V = 1773(2)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.056$, $R_w = 0.069$. $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ は、錯体の層とカチオンの層が b 軸方向に沿って交互に積層した構造をもつ。カチオンのために b 軸方向に $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触はみられなかったが、分子横方向いくつかの接触がみられた。 $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ では、各々の分子が分子長軸方向にスライドしながら、ユニフォームなカラムを形成しており、カラム内外には数多くの $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触がみられた (図4)。単結晶の $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ の電気抵抗の温度依存性は、半導体的であった [$\sigma_{300} = 10^{-2}$ S \cdot cm⁻¹, $E_a = 34$ meV (rt–120 K), 11 meV (120 K–80 K)]。ところで、TTF のような π ドナー分子の結合距離は分子の形式的な酸化状態により系統的に変わることが知られている。表1に示す $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]^0$ と $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]^+$ の結合距離の比較により、 $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]^0$ のLUMOの対称性を調べることができるが、その結果はMO計算により求められたLUMOの対称性(図5)によく対応する。この錯体のHOMOとLUMOの対称性は $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ と同様の対称性をもつ。

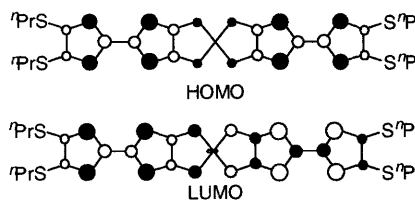


図5 $[\text{Pd}(\text{C3-tdt})_2]$ のHOMOとLUMO.

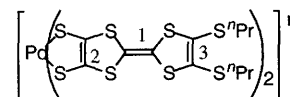


表1 結合長 (Å) の比較

	$n = 1-$	$n = 0$
1	1.35(1)	1.36(1)
2	1.35(1)	1.37(1)
3	1.36(1)	1.34(1)

【第5章】第5章では本論文の総括を行った。本研究では、拡張TTF型ジチオレン遷移金属錯体からなる各種単一成分分子性伝導体を合成し、配位子や中心金属の変化が物性に与える影響を検討した。本研究は、新規な拡張TTF型ジチオレン遷移金属錯体の分子設計の方向性を示すものであると考えられる。