

論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 和佳子

本論文は5章（序章、本論3章、まとめ）からなり、序章である第1章においては、分子性伝導体の研究の歴史と本論文の概要を説明している。なぜ金属的な伝導性を持つ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か、最近分子設計に基づき合成された低温まで安定な金属状態を保つ中性単一分子から出来た拡張型 TTF 骨格を持つニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2](\text{tmdt}^{2-} = \text{trimethylenetetrafulvalene})$ がいかにして開発されたか等がまとめられている。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 型ジチオレン錯体について検討している。

第2章では中心金属を金にかえた拡張 TTF 型ジチオレン錯体について議論している。 Ni^{2+} と Au^{3+} （何れも d^8 電子状態）に、 -2 価のジチオレン配位子 L^{2-} が二つ配位した場合、ニッケル錯体は $[\text{NiL}_2]^{2-}$ となり、金錯体は $[\text{AuL}_2]^-$ となる。中性錯体を形成するためには、 $[\text{NiL}_2]^{2-}$ では二電子酸化を、 $[\text{AuL}_2]^-$ では一電子酸化を受ける。従って中性錯体である $[\text{AuL}_2]^0$ は、 $[\text{NiL}_2]^0$ 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ものである。この考えに基づき具体的にはジチオレン金錯体 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ と $[\text{Au}(\text{dmdt})_2]$ ($\text{dmdt}^{2-} = \text{dimethyltetrafulvalenedithiolate}$) を新たに合成し、それらの物性について検討している。この錯体は比較的高い伝導性（室温伝導度は 12Scm^{-1} ）を保持しながら 100K 付近という高い温度に磁気相転移が観測された。この相転移は磁化率および ESR 測定から反強磁性相転移であろうと考えている。SPring-8 の放射光施設 BL02B2 において粉末データ測定を行い、MEM/Rietveld 法による構造解析により水素を含め全原子が求まっている。Au 4f の XPS の測定から金の価数は3価であることが解り、金錯体では主に配位子が酸化されたため金属性を示すと説明している。

第3章では無置換 TTF 型ジチオレン配位子 dt^{2-} ($=\text{tetrathiafulvalenedithiolate}$) を導入した錯体の構造と物性について議論している。dt 配位子は平面性が高いことが知られており、密な充填構造を持つ、分子間相互作用の大きな結晶の育成を期待し合成を行っている。 $[\text{Ni}(\text{dt})_2]$ 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。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、 $[\text{Pd}(\text{dt})_2]$ 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。有機物の構造が粉末解析により決まった例は未だ少ない。従ってこの結果

は今後の有機物粉末構造解析の可能性と有用性を示唆するものである。

第4章では S-アルキル基 C3-tdt(=di-*n*-propylthiotetrathiafulvalenedithiolate)を配位子に導入することにより有機溶媒に対する溶解性を高め、良質な金属錯体単結晶が得られることを期待し Pd 錯体の合成を行っている。2-3章で示したように中性単一成分分子金属錯体はなかなか大きな結晶になりにくい。単結晶での構造解析を行うことができればそのデータを基にその電子状態に関する情報を得ることができる。その目的で (^tBu₄N)[Pd(C3-tdt)₂]と[Pd(C3-tdt)₂]を合成し、それらの構造と物性について検討している。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。従ってアニオン錯体と中性錯体の結合距離を比較して分子軌道の対称性について検討をおこなっている。その結果 Pd 錯体でも HOMO と LUMO の対称性は[Ni(tmdt)₂]と類似していることを明らかにした。

第5章は本論文のまとめである。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開発の方向性を示すものであると考えられ、本研究により得られた知見は中性単一成分分子性伝導体の今後の研究に対して有益な情報を与えるものである。なお、本論文第2-4章は小林昭子、藤原絵美子、長谷川亜美、宮本健、小林速男との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。