

論文の内容の要旨

論文題目

中性ジチオラト遷移金属錯体を用いた
単一成分分子性伝導体の合成、構造および物性

Syntheses, Structures and Physical Properties of Single-component Molecular
Conductors based on Transition Metal Dithiolato Complexes

氏名 佐々 匡昭

(1) 序論

一般に分子は電子構造的に閉じた孤立性の強い系であり、naphthalene や anthracene のような単一成分からできた分子性結晶は典型的な絶縁体である。しかしながら、近年、中性遷移金属錯体 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ (tmdt = trimethylene tetrathiafulvalenedithiolate) が極低温まで安定な三次元単一成分分子金属であることが報告された。さらに de Haas van Alphen 効果の観測により $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ は Fermi 面をもつ金属であることも証明された。また、伝導性と磁性を共存させる為に磁性金属原子を導入した中性錯体の研究も盛んである。例えば金属性を持ち高温で反強磁性相転移をする $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ や高伝導性で常磁性を示す $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$ (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate) は非常に興味深い系である。このように、単一成分系の分子性伝導体の開発は新規物質開発において、重要な物質群である。

本研究では、新しい単一成分分子性伝導体を開発する試みとして、 $[M(\text{hfdt})_2]$ ($\text{hfdt} = \text{bis}(\text{trifluoromethyl})\text{tetrathiafulvalenedithiolate}$, $M = \text{Ni}, \text{Au}$)について、合成、結晶構造解析、電気抵抗、磁化率の測定を行なった。またバンド計算から、電子構造および物性について考察を行なった。さらに $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ ($\text{tsfdt} = \text{tetraselenafulvalenedithiolate}$)および $[\text{Ni}(\text{mpdt})_2]$ ($\text{mpdt} = \text{methypyrrotetrathiafulvalenedithiolate}$)を新たに合成しそれらの伝導性と磁性を調べた。

(2) トリフルオロメチル基を有する中性ジチオラト錯体 $[M(\text{hfdt})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Au}$)の合成、構造、物性

単一成分分子性伝導体の開発研究では、良質で大きな単結晶を得る事が極めて重要である。結晶構造なしに物性を理解する事は困難であり、新たな結晶構造の知見を得る事は、新規物質開発の第一歩である。中心金属に関しては、Niの2価およびAuの3価はどちらも d^8 電子状態であり、ジチオラト遷移金属錯体において、中性ニッケルおよび金錯体を得る為には電解酸化によりNi錯体は2電子酸化、Au錯体は1電子酸化をうける必要がある。つまり中性状態の金錯体には対を作らない奇数電子が存在し、興味深い物性が期待される。トリフルオロメチル基の導入により電解酸化前駆体である $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の溶解性が向上し、その結果、良質な中性錯体単結晶の作成が可能となった。 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ および $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ の結晶構造は、どちらもそれぞれの分子が積層した構造であるが、TTF末端に導入したトリフルオロメチル基によって、分断された積層構造となっていた。また $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ は一分子周期の積層構造をもつ $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ とは異なり、分子が二量化した積層構造をもつ。 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ については単結晶試料を用い、 $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ については加圧成型試料を用い電気抵抗の温度依存性を測定した。 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ および $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ の室温電気伝導度、活性化エネルギーはそれぞれ $1.6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ $E_a = 0.14 \text{ eV}$ そして $3.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ $E_a = 0.12 \text{ eV}$ で、どちらも半導体的挙動を示した。加圧成型試料の測定にもかかわらず、 $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ は $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ 単結晶と同程度の室温電気伝導度を示した。 $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ では $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ に比べ多数の分子間 $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触が存在しているため、単結晶試料の測定ならば $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ は $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ よりもさらに高い伝導性が期待される。SQUIDを用いた静磁化率の測定結果からは、どちらの錯体も非磁性であることがわかった。特に $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$ の非磁性は二量化したことで、お互いの電子スピンの打ち消し合った結果であると考えられる。また $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ については第一原理バンド計算により求めた

HOMO バンドと LUMO バンドを用いた部分電荷密度図を作成した。得られた電荷密度分布図はトリフルオロメチル基の部分で電荷密度が低くなっており、結晶構造で述べた分断された積層構造となっている。このことは、 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の電子構造が二次元的である事を示唆している。本研究により結晶中の分子配列により電気伝導性の次元性を制御する系を構築する事ができた。

(3) TSF 骨格を有するジチオラト錯体(Me_4N) $_n$ $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ ($n = 0, 1$)の合成、構造、物性

分子性伝導体の開発における分子設計において、分子間での相互作用はその物性と大きく関係している。特に電気伝導性の場合、分子間での相互作用が大きくなるという事は、より大きなフェルミ面が得られ、従ってより高い伝導性が期待される。これまでの研究から、硫黄原子より原子半径の大きなセレン原子を分子内に導入した分子は伝導性錯体を作る上で、結晶中で分子間の横方向の相互作用が強化され、一次元金属で起るパイエル転移も抑制され、金属状態の安定化や多次元的な電子構造の構築などに有用であることが明らかにされている。そこで本研究では、TSF(tetraselenafulvarene)骨格を有する $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ および中性錯体 $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ の合成を行った。 $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ の単結晶中には、単位格子中には結晶学的に独立な $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ が3つと Bu_4N^+ が3つ存在していた。それぞれの錯体は個々に Bu_4N^+ を挟みながらサンドイッチ状に a 軸方向に積み重なっていた。錯体横方向には多数のカルコゲン接触が確認できた。積み重なる方向には、嵩高な Bu_4N^+ が存在するため短いカルコゲン接触は存在しなかった。中性錯体 $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ の結晶構造は、大型放射光施設 SPring-8 での粉末 X 線回折実験で得られた回折パターンから、構造が既知の硫黄類縁体である $[\text{Ni}(\text{dt})_2]$ ($\text{dt} = \text{tetrathiafulvalenedithiolate}$)とは同形でない事がわかった。中性錯体 $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ (粉末試料)の静磁化率の温度依存性を SQUID を用いて 10 kOe の磁場下で、300 K から 2 K まで測定した。パスカル定数を用いて算出した反磁性項($-3.2 \times 10^{-4} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$)を使って補正を行い、低温部の磁化率の増加を常磁性不純物($S = 1/2$ として、3%)として差し引いた。反磁性成分補正後の静磁化率は室温で $3.8 \times 10^{-4} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、測定最低温部までその磁化率挙動に温度依存性はほとんどみられなかった。中性錯体 $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$ の加圧成型試料の電気抵抗の温度依存性を、四端子法により室温から 4.2 K まで測定した。電気抵抗は 40 K 付近までなだらかに増加($E_a = 13 \text{ meV}$)し、室温電気伝導度は 38 S cm^{-1} であった。これらの結果

より[Ni(tsfedt)₂]は本質的に金属であると考えられる。室温での伝導度は通常の中性錯体に比べてかなり高いことからセレン原子の導入により金属性の高い中性錯体が得られたと考えている。

(4)メチルピロール環を有するテトラチアフルバレンジチオラト配位子の合成

TTF 骨格にピロール環が縮合した配位子、mpdt を合成した。この配位子は、 π 共役系が TTF 骨格の外側にさらに拡張されており、分子間のオンサイトクーロン反発が小さくなることから良伝導性の中性錯体が得られる事が期待できる。メチルピロール環を有するニッケル錯体の合成を行ない同定した。またピロール環の窒素原子からアルキル鎖を長くする事による分子修飾もでき、末端のアルキル鎖を制御する事により、溶解性の中性金属錯体が得られる可能性がある。

(5) まとめ

本研究では、中性ジチオラト金属錯体からなる種々の単一成分分子性伝導体を合成し、それらの構造と伝導性および磁性を調べた。[Ni(hfdt)₂]および[Au(hfdt)₂]は、末端のトリフルオロメチル基により積層構造が分断する新しい分子配列をもつ単一成分分子性伝導体であった。hfdt 基を有するジチオラト錯体では、単結晶だけでなく、蒸着フィルムの実成も期待される。[Ni(tsfedt)₂]は、TSF 骨格を導入した配位子を有する初めての単一成分分子性伝導体であり、本質的には金属であると考えられる。分子配列の制御やカルコゲン原子の置換による伝導性の向上は、今後の新規物性を示す分子の開発の為の指針となるものである。