

# 論文審査の結果の要旨

氏名 佐々匡昭

本論文は5章からなる。第1章は序論であり、これまでの分子性伝導体、特に金属錯体伝導体の研究の歴史と、本論文の概要について記載している。一般に分子は電子的に閉じた孤立性の強い系であり、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。序論ではドナー分子が主体となった分子性伝導体の紹介から、分子性伝導体の伝導機構について、フロンティア分子軌道 HOMO、LUMO に基づく考察を行って、単一成分分子性伝導体の分子設計を導く経緯について解説している。また最初の中性単一分子性金属  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  (tmdt = trimethyleneterathiafulvalenedithiolate) に始まり、最近注目されている金錯体までを紹介し、本研究の位置づけを行っている。

第2章では、極性の大きな置換基を末端に導入することで、錯体分子の溶解性の向上による良質結晶作成をねらい、トリフルオロメチル基を TTF (tetrathiafulvalene) 骨格に導入した中性ジチオラト金属錯体  $[\text{M}(\text{hfdt})_2]$  (hfdt = bis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate, M = Ni, Au) の合成を行いそれらの磁気測定および電気伝導度測定を行っている。当初の期待どおり、電解前駆体の溶解性が向上し良質の結晶を得ることができた。  $[\text{M}(\text{hfdt})_2]$  (M = Ni, Au) の結晶構造は、どちらもそれぞれ分子が積層した構造を形成するが、TTF 末端に導入したトリフルオロメチル基によって、積層構造は分断される。第一原理バンド計算より求めた HOMO バンドと LUMO バンドを用いた部分電荷密度分布図を作成したところ、トリフルオロメチル基の部分で電荷密度が極めて低くなっており、結晶構造で述べたように、分断された積層構造の形成がフッ素原子を分子末端に持つ系の特徴であることを示している。加圧成形試料を用いた  $[\text{Au}(\text{hfdt})_2]$  の伝導度は二量化した積層構造にもかかわらず  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  単結晶と同程度の室温電気伝導度を示した。静磁化率の測定から、どちらも非磁性であることがわかった。本研究により、TTF 末端に導入したトリフルオロメチル基は、積層構造を分断することがわかったので、結晶中での分子配列をトリフルオロメチル基により制御し、電気伝導性の次元性を制御することが可能であることが明らかとなった。

第3章では、結晶中での分子間の相互作用の強化をねらい、セレン原子をイオウ原子の代わりに配位子に一部導入した、TSF (tetraselenafulvalene) 骨格を有する初めての遷移金属錯体の合成に成功したことを述べている。  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$  の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。  $[\text{Ni}(\text{tsfdt})_2]$  (tsfdt = tetraselenafulvalenedithiolate) の結晶構造が既知の  $[\text{Ni}(\text{dt})_2]$  の構造とは放射光を用いた粉末 X 線回折より同型でないことを明らかにした。伝導度は室温で  $38 \text{ Scm}^{-1}$  と中性錯体としてはかなり高く、活性化エネルギーは  $35 \text{ meV}$  である。セレン原子の導入により伝導度の向上がみられている。磁化率は  $3.8 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  で低温まで金属常磁性的な振る舞いがみられた。

第4章では、南オデンセ大学の Jan Becher 教授と共同で TTF 骨格にメチルピロール環を縮合させた mpdt (mpdt = methylpyrroletetrathiafulvalenedithiolate)配位子の合成を行い、金属錯体の合成を検討している。この配位子は、非常に平面性が高い分子であり、中性錯体は結晶中で、密な充填構造をとりやすいと考えられる。TTF 骨格の外側のピロール環は $\pi$ 共役系を広げる。更に分子の末端のアルキル鎖の長さを制御することにより、膜を構築することも期待できることが述べられている。

第5章は本論文の総括である。 $[M(\text{hfdt})_2]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Au}$ )は末端のトリフルオロメチル基により積層構造が分断された新しい分子配列を持つ単一分子性伝導体であり、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ことが述べられている。

本論文で述べられた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単一分子性伝導体開発のための、指針となるものと考えられる。従って本研究の分子物質開発研究への寄与は顕著であると考えられる。

なお、本論文は小林昭子、藤原絵美子、小林速男、岡野芳則、藤原秀紀、石橋章司、寺倉清之等と共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、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）の学位を授けできると認める。