

## 論文内容の要旨

### Development of New Conductive and Magnetic Metal Complexes with Pyrazino-Fused Organic Donors as Ligands

(ピラジノ縮環型有機ドナー分子を配位子とする新規導電性  
および磁性金属錯体の開発)

氏名 市川 俊

#### 1. 序論

近年、多機能性金属錯体が注目を集めており、センサーやスイッチングデバイスなどへの応用も検討されている。その中の一つとして、有機ドナー分子を配位子にもつ新しい金属錯体を合成し、伝導性や磁性などの機能性を発現させる試みが行われている。これまで配位子として、伝導パスを形成する有機ドナー分子、テトラチアフルバレン(TTF)とピリジンなどの配位座をもつ分子が単結合ないしは二重結合で結ばれた系が報告されている。しかし、このような配位子は TTF 部分と中心金属の距離が遠いためその間に相互作用をもつことがなく、さらにドナー分子から中心金属への電子移動を起こしていない絶縁体の金属錯体を与えるのみであった (図 1)。そこでドナー - 金属間の距離を最大限に縮め、その間の相互作用を誘起することで、まったく新しい構造の高伝導性または特異的な磁性をもつ金属錯体を得るためにピラジン環が TTF 部分から直接縮環した「ピラジノ縮環型 TTF 誘導体」を配位子に用いた金属錯体を合成した。

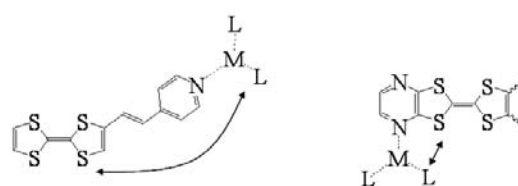
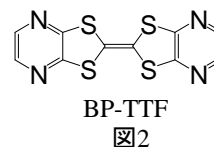


図1 従来型と縮環型の違い

#### 2. [CuCl<sub>2</sub>(BP-TTF)]の開発 - 新規金属錯体の発見 -

第一に合成の容易さからビスピラジノ - テトラチアフルバレン (BP-TTF, 図 2)を用いて銅錯体の合成を試みた結果、縮環系 TTF 誘導体が配位子となることを初めて示した 3 次元超分子型錯体、[CuCl<sub>2</sub>(BP-TTF)](1)の合成に成功



した (図 3)。この錯体は一次元のハイゼンベルグ型反強磁性的相互作用 ( $2J = -7 \text{ K}$ ) をもっていたが、ドナー分子から金属への電子移動が起こっていなかったため絶縁体であった。これはドナー分子の酸化電位が高いためと考え(第一酸化電位  $E_1 = 1.05 \text{ V vs. SCE}$ )、より酸化電位の低いピラジノ-テトラチアフルバレン(pyra-TTF,  $E_1 = 0.68 \text{ V vs. SCE}$ , 図 4)を用いた。

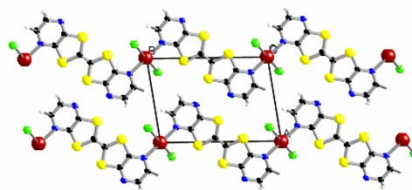


図3 (1)の構造

### 3. $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})](2)$ の開発 - 電子移動の誘起 -

pyra-TTF を用いて銅錯体を合成したところ、 $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})](2)$ を得ることに成功した。この錯体は平面四配位で  $\text{Cu}^{2+}$ イオンがドナー分子を架橋して無限鎖を形成して

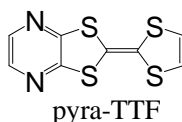


図4

おり、ドナー分子は折れ曲がった配座を取りながらハチの巢状の二次元シートを形成していた(図 5)。伝導度測定を行った結果、室温伝導度が約  $1.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  の半導体であり、その活性化エネルギーは約  $0.33 \text{ eV}$  であった(図 6)。この錯体の ESR スペクトルを低温まで測定したところ、 $[\text{Cu(II)Cl}_2(\text{Pyra-TTF})^0]$ と表記できる状態が示唆されたが、高周波伝導度を測定することによりごくわずかに伝導キャリアが存在する  $[\text{Cu(II-}\delta\text{)Cl}_2(\text{Pyra-TTF})^{+\delta}]$ という状態であることを確認した。これにより、ドナー分子のドナー性を調節することで電子移動を誘起させることができた。さらに磁化率の温度依存性を測定したところ、二次元のハイゼンベルグモデルで最適化できる反強磁性的相互作用( $2J = -20 \text{ K}$ )を持った  $d-\pi$ 系錯体であることが明らかとなった。

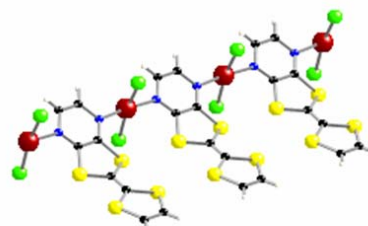


図5 (2)の構造

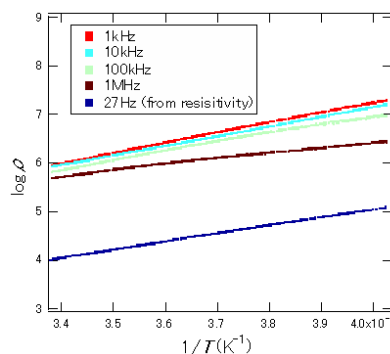


図6 (2)の高周波伝導度

### 4. 結晶構造に対するドナーの酸化電位および分子構造の影響

(1)と(2)の結果からドナーの酸化電位が重要であることが示唆されたが、さらにいくつかのドナー分子で錯体の合成を試み、ドナー分子の形や酸化電位が錯体に及ぼす影響を調

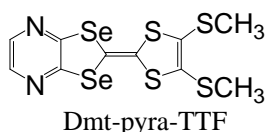


図7

べた。最初にジメチルチオ-ピラジノ-セレナチアフルバレン (Dmt-Pyra-STF,  $E_1 = 0.76 \text{ V}$ , 図 7) を用いて銅錯体の合成を行った。このドナー分子はセレン原子を含む STF 誘導体であり、さらに立体障害として二つのメチルチオ基をもっている。この様な STF 誘導体は Se の原子半径が大きいため配位座近傍が阻害され、配位能が低下することが予想されるが、分子軌道が広がるため伝導性の向上が期待できる。このドナーを用いた 3 層の垂直拡散法により  $\text{trans-}[\text{CuCl}_2(\text{Dmt-Pyra-STF})_2](3)$  を合成することに成功した (図 8)。この錯体は(1)や(2)とは対照的に無限鎖構造は形成しておらず、ユニット内に  $\text{Se}\dots\text{Cl}$  の相互作用が存在した。またドナー分子は  $\theta$  型のドナー配列を形成していた。これからセレンのように大きな半径をもつ原子やメチルチオ基のような立体障害を持っていても配

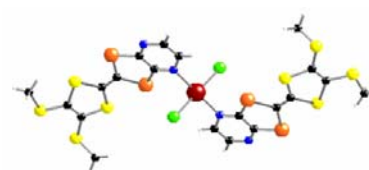


図8 (3)の構造

位構造をとることが明らかとなった。一方でこの錯体は電子移動が起こっておらず絶縁体であった。磁化率を測定した結果、ユニット構造を反映して、キュリー・ワイス法則に従うことがわかった( $\theta = -9$  K)。次にジメチル-ピラジノ-テトラチアフルバレン(DM-pyra-TTF,  $E_1 = 0.64$  V)を合成し銅錯体の合成を試みたが、このドナー分子は配位構造をとらず、分離型の電荷移動錯体を形成することがわかった。

Dmt-Pyra-STF の結果からこの現象はメチル基によるものではないことがいえ、ドナーの酸化電位が低いため電子移動が優先されて配位が阻害されると考えられる。その他ハロゲンが Br の場合に関しても錯体の合成を試みた。その結果を表 1 にまとめる。これらの得られた情報から高伝導性金属錯体を開発するためにはほぼ 0.75-0.68 V の酸化電位の値をもつ STF 誘導体が有望であると考えられる。

表1 ドナー分子の酸化電位と錯体の構造の関連性

Donor (D)	BP-TTF	Dmt-Pyra-TTF	Pyra-TTF	Dm-Pyra-TTF
$E_1$ (V)	1.05	0.75	0.68	0.64
Cl	coordination [Cu <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ]	coordination [Cu <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ]	coordination charge transfer [Cu <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ] D <sup>2+</sup> [CuCl <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ]	non-coordination charge transfer D(CuCl <sub>2</sub> )
Br		coordination charge transfer [Cu <sup>+</sup> Br <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ]	coordination charge transfer [Cu <sup>+</sup> Br <sub>2</sub> D <sup>+</sup> ]	non-coordination charge transfer D(CuBr <sub>2</sub> )

### 5. [CuCl<sub>1.5</sub>(pyra-STF)](4)の開発 - 高伝導性錯体の発見 -

これまでの研究結果を基に電気伝導度を飛躍的に向上させるため

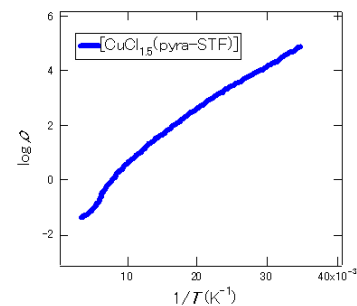
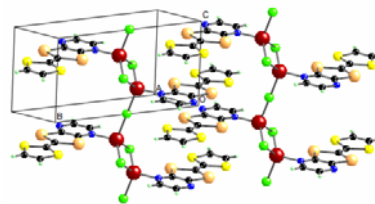
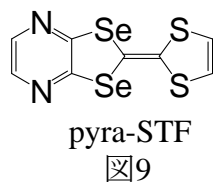


図11 (4)のアレニウスプロット

酸化電位が調節された STF 誘導体、

ピラジノ-セレンチアフルバレン(pyra-STF,  $E_1 = 0.71$  V, 図 9)を用いて銅錯体を合成した。その結果、[CuCl<sub>1.5</sub>(pyra-STF)](4)を得た。こ

の錯体は Cu<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>で構築された一次元の無限鎖構造が存在し、その Cu<sup>+</sup>部分に pyra-STF が配位していた(図 10)。pyra-STF から Cu(II)に電子移動が起こったため pyra-STF は+0.5 に酸化されており +1 価の銅カチオンに+0.5 価のカチオン性ドナー分子が直接配位している新奇な錯体であった。さらにドナー分子はβ型の配列をとっており、計算から擬一次元的な電子構造が示唆された。この錯体の室温伝導度は約 25 S cm<sup>-1</sup> と高伝導性の半導体であり、飛躍的な伝導性の向上に成功したといえる(図 11)。190 K 付近に変曲点が存在したが、磁化率や ESR の強度の減少から一次元的な不安定性に由来する格子歪みの効果であると思われる。

### 6. [CuCl<sub>0.25</sub>Br<sub>1.25</sub>(pyra-TTF)](5)の開発 - 金属相の実現 -

最後に、さらに新たな安定構造を構築するために Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>が一つの錯体に混在した系の合成を試みた。Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>はイオン半径が異なるので、これらを混在させることにより新たな安定相を構築できるのではないかと考えた。配位子として pyra-TTF(図 4)を選択した。このドナー分子は CuCl<sub>2</sub>のみを用いた場合 Cu(II)で pyra-TTF<sup>0</sup>の錯体を与え、CuBr<sub>2</sub>のみを用いた場合は Cu(I)で pyra-TTF<sup>+</sup>の錯体を与える(表 1)。pyra-TTF と CuBr<sub>2</sub>/ CuCl<sub>2</sub>もしくは TBA<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>を用いて H 型セルによる拡散法を試みた結果、[CuCl<sub>0.25</sub>Br<sub>1.25</sub>(pyra-TTF)] (5)を得る

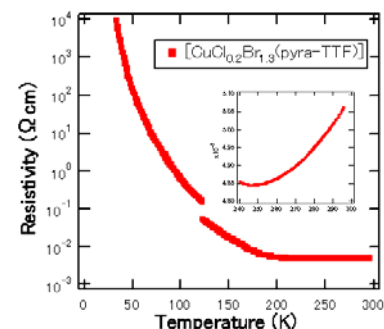


図12 (5)の電気抵抗率の温度依存性

ことに成功した。この錯体の結晶構造は(4)と同型であったが、Cu<sup>+</sup>と Br<sup>-</sup>で構築された一次元無限鎖

の Br 部分に Cl が占有率にして 0.25 だけ置き換わっていることがわかった。pyra-TTF は +0.5 価であり  $\text{CuCl}_2$  や  $\text{CuBr}_2$  のみを用いたときとは明らかに異なる酸化状態であった。この錯体の電気伝導度の温度依存性を測定したところ、室温伝導度が約  $200 \text{ Scm}^{-1}$  で、さらに 250 K 付近まで金属的挙動を示すことが明らかとなった (図 12)。このような超分子型金属錯体では常圧で金属的挙動を示すものは初めてである。約 250 K 以下で半導体に変化し ( $E_a = 6 \text{ meV}$ )、さらに 185 K 付近で急激に抵抗が上昇することがわかった ( $E_a = 68 \text{ meV}$ )。この立ち上がりは (4) における 190 K の変曲点に相当し、やはり一次的な格子歪みの効果であると思われる。この錯体では酸化されたドナー配位子が作り出す本質的な導電性のほかに、ハロゲンイオンの無秩序化によりエネルギーギャップを埋める準位が生じたため金属的挙動が実現されていると考えられる。

## 7. まとめ

本研究では、系統的に新規金属錯体の開発を行ってきた。「ピラジノ縮環型 TTF 誘導体」を配位子に用いることで TTF 部位と金属の間の距離を縮め、相互作用や電子移動を誘起することによっていくつかの新奇な金属錯体を合成した。初めて縮環系含窒素 TTF 誘導体が配位子になることを明らかにした絶縁体錯体から始めて最終的には室温伝導度が約  $200 \text{ Scm}^{-1}$  の金属まで到達した。本研究で扱った系は困難が予想されたが、酸化電位の調節・セレンの導入・混晶作成など様々な実験手法が適用できることが明らかとなり、新たな機能性金属錯体の可能性を切り開くことができたといえる。このような系は非常に興味深い物質群であるといえ、将来の物質開発の種の一つになることが期待される。