

論文審査の結果の要旨

氏名 市川 俊

本論文は7章からなる。第1章は、本研究の背景として、機能性有機配位子を有する金属錯体他について解説されている。さらに、本研究の目的として、特異な結晶構造、伝導性、磁性を有する機能性金属錯体を開発するために、レドックス機能性をもつピラジノ縮環型 TTF(テトラチアフルバレン)誘導体を配位子とした金属錯体を作製・機能性評価することが述べられている。この金属錯体は、金属イオンとドナー配位子の距離が近くなるよう設計され、磁性を担う金属イオンと伝導性・磁性を有するドナー配位子間に強い相互作用が期待できると記述されている。

第2章は、ピラジノ縮環型ドナーが金属配位子となることを初めて示した銅錯体である $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2(\text{BP-TTF})]$ [(1)、BP(ビスピラジノ)-TTF] について、その作製、結晶構造、磁性について述べられている。(1)は超分子構造をもち、Cu(II)のスピ間に、ドナー配位子を介した1次元的反強磁性的相互作用を有する $d-\pi$ 系錯体であり、酸化電位(E_1)が高いために、ドナー配位子はCu(II)に酸化されず、絶縁体であることが記述されている。

第3章は、前章をふまえて、ドナー配位子にレドックス性を付与するために、ドナー性がより高い配位子 Pyra(ピラジノ)-TTF を用いた銅錯体 $[\text{Cu}(\text{II}-\delta)\text{Cl}_2(\text{Pyra-TTF}^{\delta+})]$ (2)、 $(\text{Pyra-TTF}^{0.5+})_2[\text{Cu}(\text{I})_3\text{Cl}_4(\text{Pyra-TTF}^0)]$ (3) の作製、伝導性、誘電性、磁性について述べられている。(2)は、僅かではあるが、Cu(II)によるドナー配位子の酸化でキャリアが生成され、室温で 10^{-4} S/cm の半導体であること、また、Cu(II)のスピ間にドナー配位子を介して2次元的反強磁性的相互作用を有することが述べられている。(2)と(3)より、ドナー配位子 Pyra-TTF はレドックス性および金属配位能を有し、そのような金属錯体を与えるためには E_1 の制御が重要であることが記述されている。

第4章は、前章をふまえて、ドナー配位子の E_1 および分子構造が金属錯体形成に与える効果について記述されている。本章では、 E_1 が $0.64 - 1.05$ V のピラジノ縮環型ドナー配位子について、その銅錯体作製、結晶構造、伝導性、磁性が述べられている。その結果、 E_1 が $0.68 - 0.75$ V であるピラジノ縮環系ドナー配位子は、レドックス性と金属配位能の両者を示す金属錯体を与えること、また、ピラジノ環の隣に大きな軌道をもつセレン原子が存在しても配位能が失われないこと、メチルチオ基など立体障害を有するドナーも金属配位能をもつことを記述されている。さらに金属錯体の伝導性を向上させるためには、ドナ

一配位子の E_1 制御、およびセレン原子の導入が重要であることが述べられている。

第5章は、前章の結論をふまえて、ドナー配位子として E_1 が 0.71 V で、セレン原子を含む pyra-STF(セレンチアフルバレン)を用いて、超分子型銅錯体 $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_{1.5}(\text{pyra-STF})]$ (13) が作製され、室温で高伝導性 25 Scm^{-1} を示すことが記述されている。また、190 K で観測される伝導性、磁性の異常は低次元不安定性に起因するが、硬い超分子鎖 $[\text{CuCl}_{1.5}]_n$ がこの変化を抑えていることが述べられている。

第6章は、前章で述べた (13) と結晶学的に同型のハロゲノアニオン混晶金属錯体 $[\text{CuCl}_{0.25}\text{Br}_{1.25}(\text{pyra-TTF})]$ (15) を作製したところ、室温で高伝導性 250 Scm^{-1} を示し、250 K まで金属的挙動を与え、ドナー配位子金属錯体としては初めて金属性を示すことが記述されている。(15) は $\text{Cl}_{0.25}\text{Br}_{1.25}$ が無秩序化しているため、ドナー配位子の二量化が抑えられ、金属化していると述べられている。第7章では、まとめが述べられている。

以上、論文提出者は、特異な結晶構造、伝導性、磁性を与える金属錯体の開発を目指して、伝導性・磁性を担うドナー配位子と磁性を担いうる金属イオン間の相互作用を強めるよう設計した、ピラジノ縮環型ドナーが配位する銅錯体の開拓を行った。ピラジノ縮環型ドナーが配位子になることを初めて(1)で示し、配位子 E_1 の制御、大きな軌道をもつセレン原子の導入、ハロゲノアニオンの混晶化が重要な制御因子であることを明らかにし、金属性を有するドナー配位子金属錯体 (15) を初めて見出した意義は大きく、今後の物質開発に大きな指針を与えたといえる。

なお、本論文第2-6章は、木村伸也、森初果、吉田剛介、田島裕之、高橋一志、真鍋雄一、松田真生、山浦淳一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、測定、及び検証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。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。