

氏 名 藤 原 秀 紀

学位(専攻分野) 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 論 工 博 第 3443 号

学位授与の日付 平成 11 年 3 月 23 日

学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当

学 位 論 文 題 目 Studies on the Synthesis and Properties of Novel Molecular Metals
(新規な分子性金属の合成と物性に関する研究)

(主査)

論文調査委員 教授 山 邊 時 雄 教授 田 中 一 義 教授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しいタイプの分子性伝導体の開発を目的として、数多くの電子供与体（ドナー）を合成し、それらを用いた新規な分子性金属の結晶構造、電子状態、及び、電気的・磁気的性質について検討を行った結果をまとめたものであり、序文、八章、結論から構成されている。

第一章ではチオピラン環を有する二縮合型ドナーの各種誘導体を合成し、その構造と電気化学的性質、電子状態について議論しており、分子構造と電子状態が二次元的な相互作用の発現に適していることを明らかにしている。更にいくつかの伝導性錯体を作製し、高い伝導性と π 電子系の拡張による金属状態の安定化に成功している。第二章では第一章のドナーのピラン類縁体を多数合成し、その電気化学的性質についてチオピラン類縁体との比較を行った結果、異なった酸化還元挙動を示すことを明らかにしている。また、その伝導性錯体はチオピラン体に比べ低温まで金属的な性質を示すものが多く、中でもエチレンジチオ置換体は得られたすべての塩が液体ヘリウム温度領域まで金属的な挙動を示すという特異な性質を見出すとともに、その PF_6 塩の結晶構造解析から、二次元的なドナー分子間相互作用のネットワークが金属相の安定化に寄与していることを明らかにしている。第三章では第一章のドナーの π 電子系を更に拡張した三縮合型ドナーを合成し、その電気化学的性質を検討した結果、六個の酸化還元ユニットに由来する特異な酸化還元挙動を示すことを明らかにしている。第四章では1,3-ジチオール-2-イリデン部が縮合した各種テトラシアフルバレン (DT-TTF) の伝導性錯体の構造と物性について検討している。イソプロピリデン部を有するドナー (McDTET) においてはこれまでにいくつかの低温まで安定な金属的な性質を示す錯体が見出されているが、本論文では新たな錯体を作製し、特に1,1,2-トリクロロエタン中で作製した AsF_6 塩は4.2Kまで金属的な性質を示し、結晶構造が κ 型と呼ばれる二次元的な分子間相互作用を有するものであることを明らかにしている。また、1,2-ジクロロエタン中で作製した AsF_6 塩は半導体的であり、直交した二種類のドナーシートが存在する特異な構造であることを明らかにしている。一方、McDTETのイソプロピリデン部の伝導性に対する置換基効果についても考察し、立体障害の影響を論じている。第五章ではシクロペンタニリデン部をもつDT-TTFの伝導性錯体の構造と物性を検討し、多くの金属的な塩を見出している。その中で、 AsF_6 塩は4.2Kまで金属的な性質を示し、それが κ 型と呼ばれる二次元的な分子間相互作用による丸いフェルミ面に由来することを明らかにしている。一方、 SbF_6 塩は AsF_6 塩と結晶構造、バンド構造共に同型でありながら、金属-半導体転移を起こすが、その起源が κ 型結晶構造におけるドナー分子の二量体構造に起因するモット不安定化にあり、不安定化の発現がアニオンの含有量に大きく依存していることを構造解析、熱起電力測定、磁気的測定により明らかにしている。第六章では、磁性伝導体の開発を目的として、安定有機ラジカル部を含むDT-TTF誘導体を合成し、構造と電気化学的性質及び磁気的性質との関係を明らかにしている。その中で、メチルチオ置換体は局在スピン間に二量化があり、4.5Kで反強磁性体へ転移することを見出している。また、エチレンジチオ置換体について $\text{Au}(\text{CN})_2$ 塩を作製し、その結晶構造と反強磁性的相互作用との関係を明らかにしている。第七章では、近年、有機超伝導体を生み出している非対称型二縮合ドナーの各種セレン類縁体を合成し、その電気化学的性質について検討して

いる。また、それらの伝導性錯体を作製し、多くの塩がセレン置換により高い伝導性と低温まで安定な金属状態を保持することを見出している。更にそれらの中に β 型と呼ばれるドナー配列を有し、セレンを介した二次元的な分子間相互作用による丸いフェルミ面を持つものがあることを明らかにしている。第八章では新しいタイプのドナーを目指してセレンを含む新規なモノアニオンニッケル錯体の合成を行い、その構造と磁気的性質について詳細に検討し、錯体分子の層状構造から反強磁性的な挙動を示すものを見出している。また、電解酸化法により中性錯体を作製し、結晶中で二分子がニッケルとセレンで互いに結合した二量体構造が存在していることを明らかにしている。

結論では第一章から第八章までの総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機伝導体の為のいくつかの新規な電子供与体（ドナー）を合成し、それらを用いた伝導性錯体の結晶構造と電気的・磁気的物性の関係について考察した結果をまとめたものである。得られた主な成果を要約すると以下の通りである。

1. チオピラン環を含む π 拡張型ドナーとそのピラン類縁体の各種誘導体を合成し、その構造ならびに電気化学的性質について多くの新しい知見を得た。更に伝導性錯体の構造と物性の関係を検討し、二次元的なドナー分子間の相互作用が1.5 Kという極低温まで金属状態を安定化させていることを見出した。また、それらのドナーの π 共役系を更に拡張したものを合成し、興味深い多段階的な酸化還元挙動を見出した。

2. 1,3-ジチオール-2-イリデン部が縮合した各種テトラチアフルバレン（DT-TTF）の新しい伝導性錯体を作製し、その中で極低温まで金属的な性質を示すものの結晶構造と伝導性との相関を明らかにした。特にシクロペンタニリデン部をもつDT-TTFの錯体の構造と伝導性、磁性につき詳細に検討し、低温部における金属-半導体転移の起源がドナー分子の二量体構造によるモット不安定化であることを明らかにした。更に、磁性伝導体の開発を目的としてDT-TTF誘導体で安定有機ラジカルを含むものを合成し、その中に反強磁性体を見出した。また、そのカチオンラジカル塩の構造と反強磁性的相互作用の発現について考察した。

3. 近年、有機超伝導体を生み出している π 拡張型ドナーの各種セレン類縁体を合成し、多くの低温まで安定な分子性金属を得ており、その結晶中での二次元的な分子間相互作用とフェルミ面の電子状態との関係を明らかにした。また、新しいタイプのドナーを目指してセレンを含むモノアニオンニッケル錯体を合成し、その結晶構造と磁気的性質を明らかにした。更にその中性錯体状態での結合的二量体構造を見出した。

以上、本論文は、数多くの新しい分子性金属を合成し、それらの構造と電気的・磁気的物性を考察したものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月22日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。