

氏名	高坂 洋介		
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)		
学位記号番号	博理工甲第 661 号		
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 24 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	Development of Conducting Anion Radical Salts with Supramolecular Interactions (超分子構造を有する伝導性アニオンラジカル塩の開発)		
論文審査委員	委員長	客員教授	加藤 礼三
	委員	教授	永澤 明
	委員	准教授	谷口 弘三
	委員	准教授	坂本 章

論文の内容の要旨

分子性導体は分子を基本構成単位とした物質群であり、分子骨格や対イオンを変えることにより、数多くの伝導体を合成することが可能である。分子性導体は主に、ドナー系 (カチオンラジカル塩) とアクセプター系 (アニオンラジカル塩) に分けられる。前者に比べ、後者についての報告例は圧倒的に少ない。その原因は、アクセプター系の分子種がドナー系に比べ限られていることや、分子軌道 (LUMO) の対称性から一次元的な分子間相互作用を示しやすい点にある。しかし逆に、アクセプター系分子性導体には未開拓な部分が多く、分子性結晶における構造と電子物性の関係に関する基礎学理を確立する上で重要な位置を占めるといえる。

申請者は、アクセプター分子 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit}=1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$) (図 1) に注目をした。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ のアニオンラジカル塩は、対カチオンとの組み合わせで多様な配列をとることができる¹。また、分子末端のチオケトン基が Lewis 塩基として、Lewis 酸性の原子と超分子相互作用を形成することができる^{2,3}。この超分子相互作用を利用して新規構造を開発し、新たな電子物性を見出すことが本研究の目的である。

3 種類のハロゲン化ピリジニウムカチオン (図 1) との組み合わせから多形を含む 5 つの超分子 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩を合成した。これらの塩ではいずれも、ピリジン環上の 3, 5 位ハロゲン原子および 2, 6 位水素原子が $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 末端のチオケトン基と超分子相互作用を形成しており、分子配列に影響を及ぼしている。この内、 $\alpha\text{-(Me-3,5-DIP)[Ni}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{(Me-3,5-BIP)[Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ($\text{Me-3,5-DI=N-methyl-3,5-diiodopyridinium}$; $\text{Me-3,5-BIP=N-methyl-5-bromo-3-iodopyridinium}$) は、新しい磁性伝導体であることが明らかとなった。

この 2 つの塩、 $\alpha\text{-Me-3,5-DIP}$ 塩と Me-3,5-BIP 塩は同形である。結晶内では、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオン層とカチオン層が c 軸方向に交互に並んでいる (図 2)。単位胞に含まれる 4 つの $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオン層のうち 2 つ (Layer I, II) は結晶学的に独立であり、Layer I では強く二量化して Mott 絶縁化状態に、一方 Layer II では二次元金属状態であることが tight-binding バンド計算より示唆される。これは、1 つの結晶内で局在スピン (Layer I) と伝導電子 (Layer II) が共存し、両者ともに π 電子に基づくことを意味する。実際、電気抵

抗の異方性および磁化率測定はこの共存を支持している。ただし、電気抵抗の挙動は比較的似ているのに対し、磁化率は α -Me-3,5-DIP 塩と Me-3,5-BIP 塩とで低温域での振る舞いが異なる。カチオンの構造のわずかな違いがこのような違いをもたらした点は興味深い。

局在磁性と伝導性という対照的な性質を併せ持つ分子性導体の研究は、これまで盛んに行われてきたが、伝導電子は π 電子に、局在スピンは対イオン中の d 電子に由来する系がほとんどであった。今回得られた塩のように、同じ分子 ($\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオン) が同一結晶内でその両方の性質を担っているのはこれが初めての例である。磁気抵抗、 ^{13}C NMR (nuclear magnetic resonance)、光電子分光の測定より、磁性と伝導性が競合した新たな現象が示唆されている。

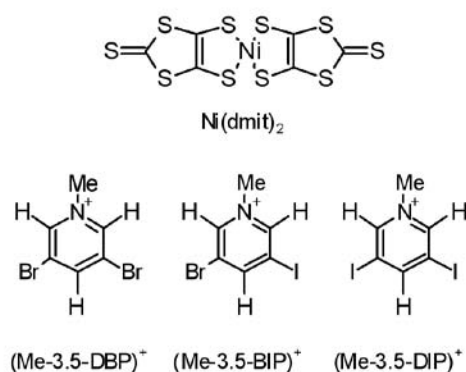


図 1 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ とハロゲン化ピリジニウムカチオンの分子構造

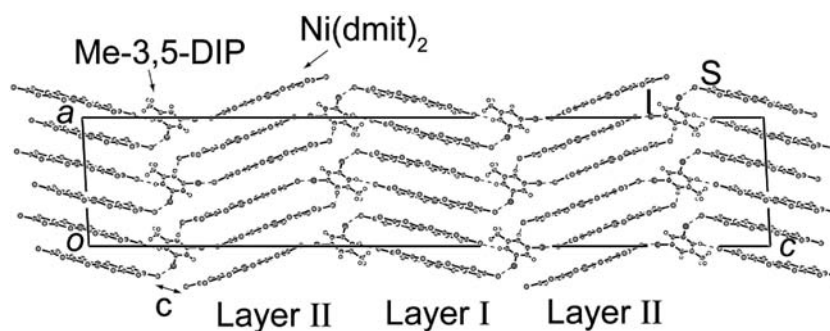


図 2 α -(Me-3,5-DIP)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$] $_2$ の結晶構造

I.M. F R. Kato, Chem. Rev. 2004, 104, 5319.

T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1097.

ujiwara, R. Kato, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 3763.

論文の審査結果の要旨

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は含ハロゲンピリジニウムカチオンを対カチオンとした金属錯体 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ のアニオンラジカル塩の合成・単結晶作成および結晶構造とバンド構造の解析、第3章は前章で得た $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 塩の主に電気的・磁気的物性の評価、第4章はまとめである。

第1章序論では、これまで開発されてきた分子性電気伝導体の構造と物性について概観した後に、本論文と特に関連の深いアクセプター系分子性導体、磁性分子性導体、超分子性導体の特徴を述べ、本研究の位置付けおよび目的について述べている。分子性導体における新奇物性の開発は結晶内での分子配列の制御に大きく依存する。超分子相互作用の導入は、分子配列を制御する手法として有効であり、ドナー系分子性導体（カチオンラジカル塩）では多くの成果が得られている。しかし、アクセプター系分子性導体（アニオンラジカル塩）では例が少なく、未開拓の領域である。そこで、本論文では、アクセプター分子として金属錯体 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ を選び、これに含ハロゲンピリジニウムカチオンとを組み合わせ、アニオンラジカルとカチオン間のハロゲン結合による新奇分子配列および物性を開発するという、本論文の目的を説明している。

第2章では、含ハロゲンピリジニウムカチオンと $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ を組み合わせて得られた5種類のアニオンラジカル塩の合成と単結晶構造解析、および強結合近似バンド計算による電子状態の解析を取り扱っている。得られた分子性導体の結晶では、いずれの場合も、 dmit 配位子のチオケトン S 原子とカチオンのハロゲン原子間にファンデルワールス距離よりも短い相互作用が見られ、当初の目的である超分子相互作用（ハロゲン結合）の導入に成功したことを示している。さらに、ピリジン環の H 原子とチオケトン S 原子に水素結合が見られ、これも分子配列に影響を与えていることを示した。分子配列は、いずれの塩でも、カチオン…アニオン間のハロゲン結合と水素結合の影響を受け、ユニークなものが多く、超分子相互作用と分子配列との関係が考察されている。特に、同形構造を持つ Me-3,5-DIP (*N*-methyl-3,5-diiodopyridinium) 塩と Me-3,5-BIP (*N*-methyl-5-bromo-3-iodopyridinium) 塩は、単位格子中に結晶学的に独立な2つのアニオン伝導層を持ち、各々の伝導層が全く異なる分子配列を有するという点で興味深い。強結合近似のバンド計算を行い、一方の層はモット絶縁体状態、もう一方は2次元金属状態であることを示した。

第3章では、5種類のアニオンラジカル塩の物性評価について議論されている。バンド計算の結果が絶縁体であることを示している系については予想どおりの結果が得られた。一方、Me-3,5-DIP 塩と Me-3,5-BIP 塩では、電気抵抗は、伝導面内では基本的に金属的温度依存性を示し異方性は小さいが、面間方向では絶対値が面内より3~4桁小さく(4 K)温度依存性は非金属的である。また、磁化率の振る舞いは、広い温度範囲で Currie-Weiss モデルに定数項（パウリ常磁性の寄与）を加えたモデルで再現できる。これは、バンド計算から予想されたとおり、一方のアニオン層には局在電子が、もう一方の層には伝導電子がそれぞれ存在し、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンが「一人二役」を担っていることを示している。このような電子状態は初めての例である。Me-3,5-DIP 塩と Me-3,5-BIP 塩は基本的に良く似た挙動を示す。しかし、10 K 以下における磁気的挙動には両者の塩で相違が見られる。Me-3,5-DIP 塩では反強磁性転移の存在が示唆されるのに対し、Me-3,5-BIP 塩では自由スピンのような振る舞いが極低温まで続く。Me-3,5-DIP 塩の静水圧下における電気抵抗測定では、加圧に伴い面内方向で高温領域における金属的挙動が強調されたが、面間方向では絶縁体的な振る舞いが保たれたままであった。低温（約 10 K 以下）では電気抵抗は各軸方向とも $-\log T$ (T : 絶対温度) に比例する振る舞いを示す。面間方向へ一軸性ひずみかけた時も、電気抵抗の $-\log T$ 依存性が見られた。これは、近藤一重項のような状態がこの系で実現している可能性を示している。

第4章では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の展望がまとめられている。

本研究において、アクセプター系における超分子相互作用の導入に成功し、新奇の分子性導体が得られた。特に、Me-3,5-DIP 塩と Me-3,5-BIP 塩における1種類のみ分子に基づく局在電子と伝導電子の共存状態は、極めて興味深い。本研究の成果は、その新規性、関連分野に与える影響、いずれの点においても今後の分子性導体開発の重要な基礎となるであろう。なお、本論文の内容は申請者を筆頭著者とする学術論文誌および国内外の学術会議において公表されている。

したがって、本審査委員会は本学位申請論文を博士（理学）の学位を授与するに値するものと判定する。