

自己評価報告書

平成 23 年 3 月 31 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20350069

研究課題名 (和文) 新規な電子機能を持つ単一分子性金属の開発

研究課題名 (英文) Development of Single-component Molecular Metals with New Electronic Functions.

研究代表者

小林 昭子 (KOBAYASHI AKIKO)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：50011705

研究分野：分子物性化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子性固体、分子性金属

1. 研究計画の概要

本研究は分子の電子状態制御により新たな機能性分子物質の開発を目指すとともに、その物理化学的特性を解明し、新たな分子物質の開発に寄与することが目的である。主として中心金属選択や配位子修飾による分子軌道設計に基づき、単一分子性伝導体における多軌道起源の新電子相を探索する。

2. 研究の進捗状況

本研究では分子自身が分子中心に局在した $d\sigma$ 型軌道と平面配位子上に広がった π 分子軌道とをもつ新しい *multi-frontier* $\pi-d$ 系としての特徴を備えた銅を中心金属とする単一分子性金属 $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$ ($\text{tmdt}=\text{trinethylene tetrathiafulvalene}$) および $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$ ($\text{dmdt}=\text{dimethyltetrathiafulvalene}$) を合成しその物性を調べた。 $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$ は最初の単一分子性金属 $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ や 100 K という高い磁気転移温度を持つ $\text{Au}(\text{tmdt})_2$ と同様に平面分子であり、平面分子の作る 3 次元伝導バンドのフェルミレベル近傍に分子中心に分布する $pd\sigma$ 軌道が位置している。このため一次元的なスピン鎖と π 伝導バンドが結晶中に共存する事が示唆された。 $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$ は、Cu が四面体配位構造をとり、配位子どうしの二面角が約 80° である。以前報告した粉末試料には多形が含まれることが本研究で判明した。単結晶試料による伝導度の測定では、室温付近でこれ迄の 40 倍の金属的な伝導性を示した。構造既知の単結晶のみを一つずつ選別し、多結晶試料を用いて ESR 測定を行ったところ、以前の測定では明確でなかった 100K 付近の明瞭な磁気転移のピークを観測する事が出来た。以上のように $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$ は室温付近で金属的で四面体構造をなし d 軌道と配位子の π

軌道の混じり合いが銅の平面錯体より大な *Multi-frontier* $\pi-d$ 系である。100K という高い温度の磁気転移は第一原理計算より予想された反強磁性転移であると考えている。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。
拡張型 TTF 型ジチオレン銅錯体の合成が進み室温で金属的伝導性を持ち 100K という高い温度で磁気転移する系や高圧下で高い伝導性を持ち一次元ハイゼンベルグ型の磁性を示す系が見つかった。このように磁性単一分子性金属の多軌道起源の新電子相の開発研究がおおむね順調に進展している。

4. 今後の研究の推進方策

今後は $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ と $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$ の混晶系を合成し稀薄磁性合金系について前例のない電子構造を持つ分子性伝導体の形成 (Kondo 系等) の可能性について検討する予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① "Studies on Molecular Conductors-From Organic Semiconductors to Molecular Metals and Superconductors", H. Kobayashi, A. Kobayashi and H. Tajima, *Chemistry-An Asian Journal*, in press. (査読有り)
- ② "Anomalous Dielectric Behavior and Thermal Motion of Water Molecules Confined in Channels of Porous Coordination Polymer Crystals", B. Zhou, A. Kobayashi, H. Cui, L. Long, H. Fujimori and

- H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.* **133**, 5736-5739 (2011). (査読有り)
- ③ “Single-Component Molecular Conductor [Cu(tmdt)₂] Containing an Antiferromagnetic Heisenberg Chain”, B. Zhou, H. Yajima, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Tanaka, T. Kumashiro, E. Nishibori, H. Sawa and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **49**, 6740-6747 (2010). (査読有り)
- ④ High-Pressure (up to 10.7 GPa) Crystal Structure of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)₂]: Y. Okano, B. Zhou, H. Tanaka, T. Adachi, Y. Oishi, M. Takata, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7169-7174 (2009). (査読有り)
- ⑤ Single-component Molecular Conductor [Pt(tmdt)₂] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate) — An Advanced Molecular Metal Exhibiting High Metallicity: B. Zhou, A. Kobayashi, Y. Okano, T. Nakashima, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Tokumoto, and H. Kobayashi, *Adv. Mater.* **21**, 3596-3600, (2009). (査読有り)
- ⑥ “Metallization of the single component molecular semiconductor [Ni(ptdt)₂] under very high pressure”, H. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6358-6359 (2009). (査読有り)
- ⑦ “Structural Anomalies Associated with Antiferromagnetic Transition of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)₂]”, B. Zhou, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Cui, D. Graf, J. S. Brooks, T. Nakashima, S. Aoyagi, M. Sakata and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **48**, 10151-10157 (2009). (査読有り)

[学会発表] (計 8 件) 招待講演

- ① “Magnetic Single-Component Molecular Conductors Exhibiting Strong π - d Interactions”, A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, Beijing, China, October 8-12, 2010.

- ② “Single-component Molecular Conductors -New Multi-frontier π - d System”, A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, September 4-9, 2010.
- ③ “A New Single-component Magnetic Molecular Conductor [Cu(tmdt)₂] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate)”, A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, H. Tanaka, E. Nishibori, H. Sawa, ISCOM2009, Hokkaido Niseko, Sept 12-17, 2009.
- ④ “Development of Single-Component Molecular Metals –Metallic Crystals Consisting of Single Kind of Molecules” A. Kobayashi, L’OREAL-UNESCO Awards “For Women in Science”, French Academy of Science, Paris, March 4, 2009.
- ⑤ “A Single-Component Molecular Metals” A. Kobayashi, IUCr2008, Osaka, August 23-30, 2008.