

氏名	おお 太 田 あきら 明
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2894 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Structures and Properties of Charge Transfer Complexes based on TTF Derivatives (TTF 誘導体に基づいた電荷移動錯体の構造と性質)
論文調査委員	(主 査) 教授 斎藤 軍治 教授 大須賀 篤弘 教授 矢持 秀起

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は20種類以上の新規 EDO (ethylenedioxytetrathiafulvalene) 錯体を作成し、その構造と物性について詳細な研究を行い、EDO を錯体成分として評価している。EDO をドナー分子とし、TCNQ (tetracyanoquinodimethane) 誘導体 (F₄TCNQ 他) をアクセプター分子とした電荷移動錯体を作成している。そのうち BTDA-TCNQ, (CH₃CH₂O)₂TCNQ および F₂TCNQ 錯体の結晶構造を解析した。FTCNQ, TCNQ, (CH₃)TCNQ, および (CH₃)₂TCNQ 錯体が比較的高い導電性 (~1 Scm⁻¹) を示した。酸化還元電位差と導電率の相関関係から EDO が非常に弱い自己凝集能を持つことを明確にした。

(EDO)₂PF₆ は 280K において、パイエルズ転移、オーダー・ディスオーダー転移、電荷整列の三つの機構が協同して引き起こされた、新奇な金属-絶縁体相転移を示した。絶縁相において、半数のドナー分子が折れ曲がって変形していた。(EDO)₂AsF₆ は 268K において同様の相転移を起こした。一方、より小さな陰イオンとの塩、(EDO)₂ClO₄ の室温での結晶構造は (EDO)₂PF₆ の 260K での構造と同型であることを見出した。

(EDO)₂X (X=GaCl₄, ReO₄) の結晶構造は、互いに同型(空間群 P1)であり、内部構造の異なる二種類のドナー層が陰イオン層と交互に積み重なった層状構造を持つ。それぞれの層において、ドナー分子は、head-to-tail, および head-to-head のカラム構造を形成する。両塩とも室温から 200K 近傍まで金属的導電挙動を示した。それ以下の温度ではそれぞれ、複数の相転移に伴う異常を、導電率および帯磁率において示した。

EDO₅(BF₄)₃ および EDO₄(Sb₂F₁₁)(H₂O)₄ は、ドナー分子が分子面を互いに直行させて 2 次元的なドナー層を形成していた。両錯体とも室温で比較的良好な導電性を示した。さらに申請者は、(EDO)₂Cr(isoquinoline)₂(NCS)₄ の結晶で、交互にドナー層とアニオン層が積層していること、および静帯磁率の測定において、50K 以下でドナーのスピン ((EDO)^{0.5+})₂, S=1/2) と対アニオンのスピン (Cr³⁺, S=3/2) の間に反強磁性的な相互作用を観測した。

さらに申請者は、新規錯体 κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]₄·2H₂O (ET=bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, M=Co³⁺, Fe³⁺) を電解酸化法により、黒色板状結晶として得、その構造と物性の詳細について検討した。これらの錯体中で、申請者は電荷の揺らぎを伴うモット絶縁相から、分子変形を伴う電荷整列相への相転移を見出した。

申請者は、磁性と導電性の共存、相関する錯体を得るために、スピンを持つ中心遷移金属に EDO 誘導体を配位させた錯体の作成を以下のように行った。まず、EDO 誘導体である、EDO-EDT-TTF-py を合成し、その結晶構造解析を行った。さらに、EDO-EDT-TTF-py の窒素原子が磁性スピンを持つ遷移金属に配位した M(hfac)₂(EDO-EDT-TTF-Py)₂ (EDO-EDT-TTF-py = 4,5-ethylenedioxy-4',5'-(4-pyridylethylenedithio)tetrathiafulvalene, M=Cu²⁺, Mn²⁺, hfac; Hexafluoroacetylacetonato) を合成し、その構造解析より、結晶構造中で配位子である EDO-EDT-TTF-py が 2 次元的な層状構造を形成していることを見出した。

論文審査の結果の要旨

BEDO-TTF (bis (ethylenedioxy) tetrathiafulvalene, BO) は多くの金属的導電挙動を示す電荷移動錯体を与えるドナー分子として知られている。しかしその金属的錯体は、金属-絶縁体転移のような相転移をほとんど示さない。これはBO分子の両外側にあるエチレンジオキシ基の存在に起因する自己凝集的な高次構造形成能によっている。EDOはBOの片方のエチレンジオキシ基を取り除いた低対称ドナー分子である。上記の自己凝集能が抑制されると考えられるEDO錯体においては、相転移や多様な結晶構造の発現が期待された。しかし、1990年のEDOの初合成以来、半導体的錯体が構造や組成が不明のままいくつか報告されていたが、本格的な物性、構造研究は手付かずの状態であった。申請者は20種類以上の新規EDO錯体を作成し、構造と物性の相関を詳細に解明した。結果として、申請者はEDOが対成分の大きさ、形、磁性に応じて、その錯体の構造と物性を大きく変化させること、またEDOの弱い自己凝集能と低い対称性、分子の柔軟性由来して、分子変形を伴う新奇な相転移や多様な結晶構造の発現を見出している。

申請者は、 κ -(ET)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄]·2H₂O (M=Co³⁺, Fe³⁺) においても、その構造と物性の相関について詳細に検討している。申請者は各温度での構造と磁性および導電性を比較することによりその電子状態について議論している。さらにラマンスペクトルの測定において電荷の揺らぎを観測し、その磁性および導電性への影響を考察している。申請者は100K付近の結晶構造を詳しく検討した結果、電荷整列相が分子変形による軌道エネルギーの変化、無機層による静電ポテンシャル、およびET二量体間電子相関により安定化されていることを示した。さらに、電荷の揺らぎの固定に伴うエントロピー変化が相転移を引き起こすことを熱力学的な考察から示した。

申請者は、M(hfac)₂(EDO-EDT-TTF-py)₂ (M=Cu²⁺, Mn²⁺) のサイクリックボルタメトリー (CV) 測定により、EDO-EDT-TTF-pyが錯体中で配位した状態でドナー供与性を保っていることを示した。さらに、その結晶で二次元的な導電経路が形成されていることを見出した。申請者は酸化によるキャリアの導入についても検討しており、将来、磁性と導電性の共存、関連する物質の開発が期待できる。

本論文において申請者は、TTF誘導体に基づいた電荷移動錯体における構造と物性の相関について詳細に検討している。結果として、申請者は分子の柔軟性由来する新奇な相転移現象を見出し、その機構を解明した。さらに申請者は、磁性と導電性の共存および相関由来する新奇な物性を示す物質の開発に着手した。そのために申請者は、電子供与性を持つ配位子およびその配位化合物を合成した。

本論文は主に物性化学および物質科学の発展に寄与するところ大であり、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。