

氏名	あくとがわともゆき 芥川智行
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第1817号
学位授与の日付	平成9年3月24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	Studies on Multiplex Proton-Transfer and Electron-Transfer Natures Based on 2, 2'-Bi-1H-imidazole System (2, 2'-bi-1H-imidazole系の多段階陽子移動と電子移動性に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 斎藤軍治 助教授 浅見耕司 助教授 矢持秀起

論文内容の要旨

電子移動と陽子移動が同時に関与する事が可能な分子は、電子—陽子移動系の構成成分となる事が可能である。2, 2'-bi-1H-imidazole(H2BIM)は、2段階で陽子を受容する事で $H2BIM + 2H^+ \rightleftharpoons H3BIM^+ + H^+ \rightleftharpoons H4BIM^{2+}$ に変化し、また2段階で陽子を供与することで $H2BIM \rightleftharpoons HBIM^- + H^+ \rightleftharpoons BIM^{2-} + 2H^+$ に変化する。電子移動過程に対してテトラシアフルバレンジカチオン (TTF^{2+}) と等電子構造を有する $H4BIM^{2+}$ は、2段階の電子受容でカチオンラジカル ($H4BIM^{+\cdot}$) から中性の $7\pi-7\pi$ 構造に変化する点が特徴である。H2BIM系は、全ての電子移動と陽子移動過程を考慮すると、合計で25の独立した状態を持つ。申請者は、この複雑な電子—陽子移動特性を有する H2BIM 系化合物の溶液中における電子—陽子移動性の評価、固体電荷移動錯体中での混合電子—陽子移動状態の決定、錯形成機構の解明、錯形成パラメーターの提示、及び、高導電性の混合電子—陽子移動錯体の開発を行った。以下に概要を記す。

(1)多段階電子—陽子移動系を特徴づける物質パラメーターとして、酸解離定数 (pKa) と酸化還元電位 ($E_{1/2}$) があげられる。申請者は、 $H4BIM^{2+}$ 分子の電子—陽子移動性を実験的に評価した。その電子受容性は弱い電子受容体であるトリニトロフルオレノンと同程度であり、陽子供与性はピクリン酸よりも高い事がわかった。従って、H2BIM系は電子移動過程よりも陽子移動過程が支配的に働く系である事が明らかとなった。次に、様々な骨格も持つ分子における on-site Coulomb 反発エネルギー (U) と分子構造の相関を検討した。また、2段階の陽子移動過程に対して U を新たに定義し、各化合物間での比較検討を行った。分子構造パラメーターとして分子上の π 電子密度が最大となる位置間の距離 (r) を用いると、電子移動過程に対しては、U の値が r^{-1} に比例し、電子受容体と供与体で挙動を分類する事が可能である事を明らかにした。陽子移動過程に関する U は、 r^{-1} がある臨界値までは一定の値を示すが、それ以上では放物線的に U の値が上昇する結果を見いだした。

(2)申請者は、 $H3BIM^+$ と $H4BIM^{2+}$ 分子の高い陽子供与性が、陽子受容体である TCNQ 誘導体

(TCNQs) との電荷移動 (CT) 錯体の形成に果たす役割について検討した。錯体の電荷移動吸収帯から TCNQ 分子の電子状態を、また赤外スペクトルから H2BIM 系の陽子状態を検討した。その結果、錯体中で TCNQs の電子状態は、それ自身の種類に応じて完全電荷移動型、混合電荷移動型、中性錯体へと変化する事を明らかにし、その電子状態に対応して H2BIM 系の陽子状態が錯体作製時の初期成分から変化している事を示した。例えば、 H3BIM^+ と母核 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ の錯体では初期成分である $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ が $[\text{TCNQ}^{\cdot-}]_x[\text{TCNQ}^0]_{1-x}$ の部分電荷移動状態 (Mixed CT state) に、 H3BIM^+ が $[\text{H3BIM}^+]_x[\text{H2BIM}]_{1-x}$ で示される混合陽子移動状態 (Mixed PT state) に変化している。様々なタイプの錯体の生成機構を解明する為に、 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ と H3BIM^+ 及び H4BIM^{2+} の間の電子移動と陽子移動の可能性を検討した。その結果、 H3BIM^+ (H4BIM^{2+}) と $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ の酸化還元電位の差からは $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ から H3BIM^+ への電子移動は錯形成に寄与せず、むしろ pKa 値の差から陽子移動が錯体生成過程において支配的である事を明らかにした。即ち、 $[\text{H3BIM}^+]_x[\text{H2BIM}]_{1-x}[\text{TCNQ}^{\cdot-}]_x[\text{TCNQ}^0]_{1-x}$ タイプの錯体生成は、 $\text{H3BIM}^+ + \text{TCNQ}^{\cdot-} \rightarrow \text{HTCNQ}^{\cdot} + \text{H2BIM}$ なる陽子移動反応と、 $\text{HTCNQ}^{\cdot} \rightarrow 0.5\text{H2TCNQ}^0 + 0.5\text{TCNQ}^0$ なる不均化反応から説明出来、生成物分析の結果もこの機構を支持していた。更に、 H3BIM^+ (H4BIM^{2+}) と $\text{TCNQs}^{\cdot-}$ の酸性度の差 (ΔpK_a) を使うと、得られる錯体のタイプを合理的に説明できる事を示し、 ΔpK_a を用いた H2BIM 系錯体の設計指針を提出した。

(3) 錯体の電気伝導性向上を目的として H2BIM 系の π 電子系を拡張した 2,2'-bi-1H-benzimidazole (H2BBIM) 系を検討した。錯体の作製においては、純粋なアセトニトリル溶液中で起こる $\text{H3BBIM}^+ \rightleftharpoons \text{H2BBIM} + \text{H}^+$ の脱陽子化反応を抑制するために、結晶化溶媒に緩衝溶液 (pH=1.20, KCl-HCl 系) を加えた条件下での電解酸化法を用いた。その結果、 $\text{H3BBIM}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H4BBIM}^{2+}$ の平衡がカチオン状態を安定化させ、脱陽子反応が抑制された BBIM 種を含む錯体が得られた。錯体の組成は、X 線結晶構造解析、及び、分光測定より $[\text{H3BBIM}^+]_{0.6}[\text{H4BBIM}^{2+}]_{0.4}[\text{TCNQ}^{-0.7}][\text{Cl}^-]_{0.7}[\text{H}_2\text{O}]_{0.7}$ と決定され、均一な H3BBIM^+ と TCNQ の分離積層構造が観測された。結晶構造を反映して室温伝導度は 20 Scm^{-1} と大きく、電気伝導性の向上が達成できた。錯体全体としての電荷補償を条件として、陽子移動状態と電子移動状態は互いに連動している事が明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

伝導性有機物の研究は、代表的な電子供与体分子であるテトラチアフルバレン (TTF) 分子を中心に行われている。TTF の硫黄原子を同じカルコゲン原子 (セレン・テルル) で置き換えた分子が数多く作られており、有機伝導体の成分分子として広く使われている。一方で、Se・Te のような VIa 族の代わりに、Va 族の原子を含む NH 基で S を置き換えても TTF と等電子構造を持った分子を考えることが可能である。申請者は、TTF 分子の S を NH で等電子置換した化合物を考え、同時に NH プロトンの陽子移動が可能である新規な系として 2,2'-bi-1H-imidazole (H2BIM) 系に着目した。この様な Va 族原子を含む NH 基を TTF に導入した系の探索は、これまでに研究例が無く導電性有機物における新規機能性の発現には必要不可欠な基礎研究である。H2BIM 系の特徴は、陽子移動によりジカチオン (H4BIM^{2+}) \rightleftharpoons モノカチオン (H3BIM^+) \rightleftharpoons H2BIM \rightleftharpoons モノアニオン (HBIM^-) \rightleftharpoons ジアニオン (BIM^{2-}) へと、多彩な

変化が考えられる点である。同様に、電子移動に関しても、 TTF^{2+} と等電子構造を持つ $6\pi-6\pi$ 構造の $\text{H4BIM}^{2+} \rightleftharpoons$ カチオンラジカル ($\text{H4BIM}^{+\cdot}$) $\rightleftharpoons 7\pi-7\pi$ 構造の H4BIM , 或いは $\text{BIM}^{2-} \rightleftharpoons$ アニオンラジカル \rightleftharpoons 中性の $5\pi-5\pi$ 構造 (BIM) の様な多彩な変化が可能である為に、25の独立な化学種が考えられる非常に複雑な系になっている。申請者は、この様な多段階の電子-陽子移動過程を、溶液中での酸化還元電位 ($E_{1/2}$) と酸解離定数 (pKa) に着目して評価した。 H2BIM 系における電子-陽子移動系の物質設計パラメーターとして pKa 値の重要性を指摘している。

また申請者は、導電性有機物の電子移動に関する重要なパラメーターであるオンサイトクーロン反発エネルギー (U) に注目し、定量的に U を見積もる手法を開発した。一般に分子が持つ bare の U を実験的に見積もることは非常に難しいが、申請者が用いた手法を用いると簡便に U を見積もる事が可能であり、導電性有機物の物質開発研究に与える意義は大きい。また、これまでに電子移動過程に対してのみ考えられていた U を、陽子移動過程にも拡張する事を試み、各段階の陽子移動に対する U という概念を新たに導入した。これは、将来的に結晶中における陽子移動を評価する上で、重要な物質パラメーターになると考えられる。さらに、新たな手法で見積もった電子移動と陽子移動に関する U を、分子の構造パラメーター (r) を定義する事で、様々な分子骨格に対する相関を系統的に比較する事を可能とした。その結果、電子移動の U は r^{-1} に比例するが、陽子移動に関する U はある閾値の r^{-1} までは一定であるが、それ以上の r^{-1} に対しては急増する事を見いだした。 U と分子構造との相関の定量的な説明は、導電性電荷移動錯体、及び、新規陽子-電子移動系を開拓する過程において、成分分子の設計・合成に対する指針を与える点で非常に重要である。

申請者は、溶液中における H2BIM 系化合物の電子-陽子移動性の評価に引き続き、 TCNQ との固体電荷移動錯体の作成、その生成機構の解明、錯体生成を支配するパラメーターの定量的な解釈に関する研究を行った。ここにおいて、これまでに電子-陽子移動系の成分分子としてあまり着目されていなかった TCNQ 系化合物の陽子移動性を、 pKa をパラメーターとして定量的に評価している。 H2BIM-TCNQs 系錯体においては、 TCNQs の電子状態と H2BIM 系の陽子状態が密接に関係していることを明らかとした。即ち、 TCNQ の電子状態が完全イオン性から混合電子移動、中性状態へと変化する事が、 H2BIM 系の陽子移動状態の変化に対応していることを見いだした。更に、電子-陽子移動系においては、錯体形成パラメーターとして成分分子間の酸化還元電位の差 (ΔE) と酸解離定数の差 (ΔpKa) が重要であることを明らかにし、 H2BIMs-TCNQs 系では ΔpKa が錯体形成に対して支配的に働いている事を示した。成分分子間の ΔE 及び ΔpKa を錯体設計のパラメーターとして用いると、様々なタイプの電子-陽子移動錯体を作製・設計できる事を示した点が重要である。

更に、申請者は混合陽子移動状態に着目し、高伝導性を有する TCNQ 錯体を H2BBIM 系から作成した。錯体の構造と物性の検討から、この系では、 TCNQ の混合電子移動状態と H2BBIM の混合陽子移動状態が密接に関係していることを明らかとした。錯体の作成にあたり、従来、導電性有機物の結晶成長には用いられていなかった、 pH 制御下での電解法を開拓した。この手法は、電子-陽子移動系における混合陽子移動状態の制御に適用可能であると考えられる。また、この実験は導電性有機物におけるバンドフイルリング制御の方法として、混合陽子移動状態の制御が利用可能である事を示しており、将来の物質開拓

にとって重要な方法論を与えている。

以上の様に申請者は、電子-陽子移動系の解析、及び、物質開発における方法論の開発に大きく貢献しており、本研究は当該分野に対する寄与は大きいと評価される。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認める。なお、本論文及び参考論文に記載されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問をした結果を化学専攻で合格と判定した。