

氏 名	せき ぎき しゅう いち 関 崎 秀 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3026 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Development of Conducting Cation Radical Salts with Flexible Organic Anions: Tetracyanoallyl Anion Derivatives (柔軟な有機陰イオン・テトラシアノアリル誘導体を用いた導電性陽イオンラジカル塩の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 齋 藤 軍 治 教 授 佐 藤 直 樹 教 授 吉 村 一 良

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は、有機物である 2-置換-1,1,3,3-テトラシアノアリル陰イオン ($R-TCA^-$, R : 置換基) 15 種類を用い、TTT, TMTSF, BEDT-TTF(ET), BEDO-TTF(BO) の 4 種類のドナーとの陽イオンラジカル塩の開発と、その伝導性、磁性、光吸収スペクトル、および、結晶構造の研究を行った。その結果、陰イオンとドナー分子の原子間接触、陰イオンの低対称性、および、陰イオンの構造的柔軟性に基づく新奇な構造、物性を見出した。

TTT 塩は、ドナーと陰イオンの組成比が 3:2, 1:1, 1:2 の 3 種類に分類できた。いずれの塩も半導体であった。結晶中には、陰イオンの窒素原子 1 個とドナー分子の硫黄原子 2 個との間に特徴的な原子間接触があり、結晶構造に寄与している。1:2 塩は、TTT の +2 価として初めて構造解析に成功した例であり、TTT の価数と分子内の結合距離はほぼ直線的な関係にあることを見出している。

TMTSF 塩はすべて半導体であったが、様々な組成、構造をもっていた。 $HE-TCA^-$ ($R=OCH_2CH_2OH$) を用い 4:3 塩を得たが、この組成の塩は TMTSF 塩として初めてのものである。 $HCTMM^{2-}$ [$R=C(CN)_2$] との 4:1 塩でドナー分子は 2 次元の層状構造を作っている。そのドナー層は、結晶学的に独立な 3 種類のドナー分子が 1 次元積層カラムを形成し、そのカラムとカラムの間にもう 1 種類のドナー分子がほぼ垂直に入り込んでいるという珍しいものであった。

BEDT-TTF(ET) 塩は、 β'' 型、 α' 型と呼ばれる結晶構造をもつものが多数であった。 β'' 型の塩は高導電性で、過半数が金属的伝導挙動を示す。半導体的な塩については、拡張ヒュッケル法・強結合近似によるバンド計算の結果と一致しておらず、結晶構造解析の精度が低いか、このようなバンド計算の限界かと思われる。 α' 型の塩は半導体であった。磁化率が低次元ハイゼンベルグ型反強磁性体的な温度依存性を示したことから、モット絶縁体であることが示唆された。結晶構造は 2 次元であるが、拡張ヒュッケル法によるドナー分子間の重なり積分をもとにした考察により、1 次元性の強い電子状態をもつことを示した。 α' 型の塩のうち $MeO-TCA^-$ ($R=OCH_3$) を用いたものは、結晶溶媒の蒸発により、金属的な β'' 型に変化することを見出している。

BEDO-TTF(BO) 塩の大部分は金属的伝導挙動を示した。結晶構造解析に成功した 5 種類の塩のうち、4 種類は I_3 型 (β'' 型) と呼ばれる構造をもっていた。 $EtO-TCA^-$ ($R=OC_2H_5$) を用いた塩は、室温から 150 K 付近で金属的、150 K 付近から 40 K 付近で半導体的、40 K 付近以下で再び金属的な伝導挙動を示した。この転移の詳細は不明である。100 K 付近での磁化率の減少から、フェルミ面の部分的なネスティングによる伝導電子の減少が、この挙動の原因として挙げられている。 $DHCP^2$ [$R=C(CN)=C(CN)=C(CN)_2$] を用いた塩の構造は I_3 型類似であり、積層方向がドナー分子 5 枚ごとに变化する特異なものであった。このような構造は BO 塩として初めてのものである。この特異な構造は、低対称性でかさ高い $DHCP^{2-}$ の窒素原子と BO の水素原子との間の弱い水素結合により、積層方向が限定されるためと考察している。

論文審査の結果の要旨

分子性導電体の大半は、電子供与体（ドナー）と電子受容体（アクセプター）からなる電荷移動（CT）錯体、または、ドナーと陰イオン（あるいはアクセプターと陽イオン）からなるイオンラジカル塩である。その中で、多くの超伝導体を与える等の理由から研究の中心となっているのはドナーと陰イオンからなる陽イオンラジカル塩であるが、その陰イオンとしては主に無機物が用いられてきた。申請者は、新奇な構造、物性をもつ純有機陽イオンラジカル塩の開発を目指し、有機物である2-置換-1,1,3,3-テトラシアノアリル陰イオン（R-TCA⁻）15種類を用いて4種類のドナーとの陽イオンラジカル塩を作製し、その構造・物性を研究した。

まず、CV、光吸収スペクトルの測定から、R-TCA⁻が安定な陰イオンであることを確認している。また、X線結晶構造解析、分子軌道計算の結果から、R-TCA⁻は構造的に柔軟であることを見出している。

このような柔軟な陰イオンを用いて構造・物性研究を系統的に行った結果、大部分の塩では、主にドナー分子の性質が構造・物性に現れていることを見出した。これは、新奇な構造・物性という目的を満たしてはいないが、陰イオンの違いによる物性のコントロールという観点では重要な知見である。特に、BEDT-TTF（ET）塩では多数の α' 型の塩が作製されているが、 α' 型の塩が系統的に多数得られた例はあまりない。

他方、新奇な構造・物性も多数見出されている。TTTの1:2塩は、TTT²⁺として初めて構造解析に成功した例であり、TTTの価数と分子内の結合距離がほぼ直線的な関係にあることを見出した。TMTSF塩では、4:3という珍しい組成の塩、2次元層状構造の塩が作製されている。BEDT-TTF（ET）塩では、結晶溶媒の蒸発を伴った、半導体から金属への変化が発見され、これが α' 型から β'' 型への構造変化によるものであることを見出した。BEDO-TTF（BO）塩では、あまり例がない、金属—半導体—金属の転移が観測されている。また、DHCP² [R=C(CN)=C(CN)-C(CN)₂]を用いたBO塩は、積層方向がドナー分子5枚ごとに変化する特異な構造をもつことを見出している。

X線構造解析の結果をもとに、これらの新奇な構造・物性の発現には、陰イオンとドナー分子の原子間接触、陰イオンの低対称性・柔軟性が大きな役割を果たしていると考えられている。

以上のように、申請者は2-置換-1,1,3,3-テトラシアノアリル陰イオンを用いた有機導電体に関して系統的な研究を行い、新規な有機導電体の開発に関して数々の知見を加えた。従って、本研究は当該研究分野に寄与するところ大であると評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。