

氏 名	中 西 次 郎 なかにし じろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 623 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	テトラシアノチオフエンおよびそのアニオンラジカルの振動スペクトル

論文調査委員 (主 査) 教授 竹 中 亨 教授 雑賀 亜 幌 教授 植 田 夏

論 文 内 容 の 要 旨

分子中にニトロ基やシアノ基などの電子吸引基をもつ共役系化合物は、種々の電子供与体と反応して電荷移動錯体を形成するが、このうち共役系シアノ化合物は、その電荷移動錯体やアニオンラジカル塩が低次元電導体としての特徴をもつことから特に注目され、多くの分野で研究が行われている。

申請者の研究は、五員環中にイオウ原子を含む共役系シアノ化合物であるテトラシアノチオフエン (TCNT) について、中性分子とアニオンラジカルの赤外およびラマンスペクトルを種々の状態で測定し、基準振動の解析を行って、スペクトルの定量的帰属や分子内ポテンシャルを決定するとともに、中性分子とアニオンラジカルのスペクトルの差から、イオン化にともなう電子状態の変化を検討したものである。

まず、点群 C_{2v} に属する中性分子の赤外吸収を、実験誤差や試料の不完全性に基づくあいまいさなしに、3つの赤外活性種に分類するために、熔融液体を除々に冷却して (001) 面と $(20\bar{1})$ 面を試料面とする2種の配向結晶 (単斜晶系) を作り、傾斜法によって偏光赤外スペクトルを測定した。この方法は、試料を結晶の b 軸の周りに回転し、 ac 面に平行な電気ベクトルをもつ偏光赤外線を種々の角度で試料面に入射してスペクトルを測定するものである。この方法で、赤外吸収強度を、結晶の a 軸と電気ベクトルとのなす角の関数として表わしたところ、全ての吸収が3種類の角度依存性を示すことがわかったので、この結果を結晶構造のデータから計算した3種の赤外活性振動の相対強度の理論値と比較し、それぞれの吸収群をあいまいさなしに各赤外活性種に対応させることができた。遠赤外領域では、結晶のスペクトルを熔融液体のスペクトルと比較することにより、6ケの格子振動を決定した。また粉末および種々の溶媒による溶液のラマンスペクトルを測定するとともに、各ピークの偏光解消度を決定し、全対称種に属するピークを選定した。この結果は赤外吸収について先に得た結果とよく一致した。

観測されたピークの各基準振動への帰属は、上記の実験結果と面内基準振動の解析結果とを参照して行った。基準振動の計算には、modified Urey-Bradley 力場を用い、最小二乗法を繰返して力の定数の収斂値を求めたが、この収斂値を用いて得た振動数の計算値は実測値とよく一致した。また、位置エネルギー

の各基準座標への分布を計算し、振動の定量的帰属を行った。結合の伸縮に関する力の定数値から、分子全体に電子の非局在化が起っていることがわかった。

次に、低温 (-78°C)・減圧 (10^{-6} torr) 下で、金属ナトリウムや種々のアルカリハライド (LiI , NaI , KI , CsI , CsCl , CsBr) の蒸着膜上に TCNT を蒸着してアニオンラジカル (TCNT^-) を作り、赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルは中性分子のそれに比べて著しく異っており、吸収位置の移動や幅の広がりが見られた。申請者はこの違いが中性分子とアニオンラジカル内のポテンシャルの違いによると考え、吸収の帰属と基準振動の解析を行った。

イオン化に伴って移動した吸収は主に伸縮振動によるものであったため、振動計算では、変角と非結合原子間の反撥の力の定数を中性分子の対応する値に固定し、伸縮の力の定数だけを変化させて、アニオンラジカルのスペクトルを説明することを試みた。最小二乗法によって収斂した伸縮に関する力の定数値を中性分子の値と比較すると、一重結合の値はイオン化によって大きく増加し、二重および三重結合の値が大きく減少した結果、一重結合と二重結合の力の定数値はほぼ等しくなった。このことは、中性分子に電子が1個入ることによって、電子の非局在化がより助長されることを示している。なおこの傾向は、CN DO/2 法に用いて計算した中性分子とアニオンラジカルの結合次数の差によっても確かめられた。

参考論文は、TCNT の類縁化合物である、テトラシアノー-1,4-ジチンについて偏光赤外およびラマンスペクトルの測定を行い、その結果に基づいて振動解析を行ったものである。

論文審査の結果の要旨

テトラシアノチオフェン (TCNT) は5員環中にイオウ原子を含む共役系シアノ化合物で、種々の電子共与体と反応して電荷移動錯体を形成する。本申請論文では、TCNT とそのアニオンラジカル (TCNT^-) の赤外およびラマンスペクトルを測定してピークを実験的に各対称種へ分類するとともに、基準振動解析を行ってスペクトルの定量的帰属や分子内ポテンシャルを決定した。また、中性分子とアニオンラジカルのスペクトルの差から、イオン化に伴う電子状態の変化を検討した。

申請者はピークの帰属を行うに際して、試料の不完全性や実験誤差に影響されない確実な結果を得ることに注意を払い、そのための種々の実験を行った。まず、 (001) 面と $(20\bar{1})$ 面を試料面とする2種の配向結晶を作り、傾斜法によって偏光赤外スペクトルを測定した。この方法で赤外吸収強度を、結晶の a 軸と電気ベクトルとのなす角の関数として表わすことにより全ての吸収をあいまいさなく3種の赤外活性種に分類した。結晶の格子振動は、結晶と熔融液体の遠赤外スペクトルを比較して決定した。また粉末試料と溶液のラマンスペクトルを測定するとともに、偏光解消度を決定し、全対称振動ピークを選び出したところ、赤外吸収について上に得た結果とよく一致した。

観測されたピークの基準振動への帰属は、上の実験結果と面内基準振動の解析結果とを参照して行っている。振動計算には Modified Urey-Bradley 力場を用い、最小二乗法を繰返して力の定数の収斂値を求めたが、この値によって計算した振動数は実測値とよく一致した。また位置エネルギーの各基準座標への分布を計算して、振動の定量的帰属を行った。

TCNT^- は TCNT を金属ナトリウムや種々のアルカリハライド上に蒸着して作り、その赤外スペクトル

ルを測定した。ラジカルの生成は ESR スペクトル等で確認した。赤外スペクトルは中性分子のそれに比べて大きく異っているが、申請者はその違いを中性分子とアニオンラジカルの分子内ポテンシャルの違いによると考え、吸収の帰属と基準振動解析を行った。

振動計算は伸縮の力の定数だけを変え、他の力の定数を中性分子の対応する値に固定して行ったにもかかわらず、振動数の計算値と実測値の間には満足すべき一致が見られた。また、最小二乗法によって収斂した伸縮の力の定数値を中性分子の値と比較することにより、一重結合の値はイオン化によって大きく増加し、二重結合および三重結合の値は大きく減少することを見出した。このことは、中性分子に電子が1個入ることによって電子の非局在化が大きく助長されることを示している。申請者は更に、この傾向が CNDO/2法を用いて計算した中性分子とアニオンラジカルの結合次数についても見られることを示し、上の振動スペクトルによる結論が正しいことを確めた。以上のように本論文は、TCNT とそのアニオンラジカルの振動スペクトルを多くの実験結果に基づいて詳細に検討したもので、両者の電子状態の差について興味ある結論を導いている。

参考論文は、6員環中にイオウ原子2ケを含む共役系シアノ化合物であるテトラシアノー1,4-ジチインの振動スペクトルを議論したもので、TCNT に関する結果を含めた総合的な考察のもとに妥当な結論を得ており、申請者のこの分野におけるすぐれた学識を示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認定する。