

氏 名	にしむら かずくに 西村 一 国
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2487 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 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 proton - and electron - transfer complexes based on 3,3',5,5'-tetranitro-biphenyldiol (H_2TNBP) and dihydro-tetracyano-diphenquinodimethane (H_2TCNDQ) (3, 3', 5, 5'-テトラニトロビフェニルジオール (H_2TNBP) およびジヒドロ-テトラシアノジフェノキノジメタン (H_2TCNDQ) を用いた陽子および電子移動錯体の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 齋 藤 軍 治 助教授 矢 持 秀 起

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、ビフェニル基を有する2種の酸性分子、3, 3', 5, 5'-テトラニトロビフェニルジオール (H_2TNBP) およびジヒドロ-テトラシアノジフェノキノジメタン (H_2TCNDQ) に着目し π 分子錯体を作製し、これらの結晶構造および電子物性について実験的に研究したものである。 H_2TNBP 分子は、陽子供与体 ($pK_{a1}=1.92$, $pK_{a2}=4.7$, アセトン-水 (2:1) 混合溶媒中) および電子受容体 ($E=-0.56V$, vs. SCE, アセトニトリル中) として働き、芳香族アミン類と電荷移動 (CT) 錯体や陽子移動 (PT) 錯体を形成する。 H_2TNBP は陽子を2個失い、-2価の陰イオン $TNBP^{2-}$ を形成する。申請者は、各種 TTF 系ドナーとの間で、 $TNBP^{2-}$ を対陰イオンとする陽イオンラジカル塩を作製し、その物性と構造を調べた。これまで、TTF 系ドナーを用いた陽イオンラジカル塩は、伝導性・磁性において興味深い性質を示す物質を多数与えている。このうち、BEDT-TTF (ET) 分子は2次元性を有する金属および超伝導体を与え、また、TMTSF 分子は擬1次元超伝導体を、BEDO-TTF (BO) 分子は安定な金属状態を持つ錯体を与えることが知られている。これらの有機伝導体のドナー分子の平均価数の変化は、フェルミ準位に摂動を与え電子物性に变化を誘導する。本研究では、 $TNBP$ 分子を対陰イオンとして用いることにより、酸塩基平衡より陰イオン層の価数を変動しうるので、伝導バンドの充填率の制御が期待される。

また、 H_2TCNDQ 分子は弱い電子受容体 ($E=-0.95V$, vs. SCE, アセトニトリル中)、および2塩基酸 ($pK_{a1}=4.92$, $pK_{a2}=6.46$, エタノール-水 (3:1) 混合溶媒中) として働く分子である。申請者は、各種 TTF 系ドナーやアミン系分子との間で、 H_2TCNDQ を用いた錯体を作製し、陽子移動や結晶内の水素結合について議論した。

結果の概要を下に示す。

(1) ET と $TNBP^{2-}$ を出発成分として、組成4:1と2:1の2種類の錯体を得ている。組成4:1の錯体は黒色板状晶で、3Kまで金属的な伝導挙動を示した。ET 分子は β'' 型と呼ばれる2次元層状構造を形成する。この結晶構造から計算されるフェルミ面は、面積の小さいホールポケットと電子ポケットが共存する半金属的なものである。室温での静磁化率は、金属的な ET 錯体における通常の値より大きく、強い電子相関の存在を示唆している。温度の低下とともに静磁化率も減少し、これは計算で得られた半金属的な性質と一致する。一方、組成2:1の錯体は、黒色粉末として得られ、比較的高伝導性の半導体的伝導挙動を示す。組成から見積もられる ET 分子の価数は+1価であるが、光吸収スペクトルからは、ET 分子の価数がおよそ+0.5価であると見積もられる。錯体作製中において、対陰イオン $TNBP^{2-}$ が陽子を受け取り、1価の陰イオン $HTNBP^{1-}$ に変化したと考えることで、組成2:1の錯本における ET 分子の価数を説明することができる。

組成2:1の TMTSF 錯体 (板状晶) の結晶は、1次的に積層した TMTSF 分子のカラムが、 $TNBP^{2-}$ 分子によって隔てられている構造を持つ。同一バッチから得た板状晶5個の光反射スペクトルにおいて、各結晶ごとに分子間遷移による

ピークの強度比が異なる結果を見出している。申請者はこの結果を、陰イオン層の TNBP^{2-} と HTNBP^{1-} の比が各結晶ごとに異なり、その結果、各結晶中の TMTSF 分子の平均電荷が +0.5 から +1.0 の間で変化していると提案している。BO と TNBP の 3:1 錯体は、低温まで金属的挙動を示す。ラマンシフトの測定により BO 分子の価数は +0.4 価であり、この錯体では陰イオン層が $\text{TNBP}^{2-} : \text{HTNBP}^{1-} = 2:8$ の比からなると提案している。固体中の ^{13}C -CP/MAS NMR スペクトルにおける化学シフトにより、TMTSF 錯体および BO 錯体では、陰イオン層に TNBP^{2-} と HTNBP^{1-} が共存していることを証明している。

以上のことから、TNBP 陰イオンの価数変化により、ドナー分子の価数も変化することを明らかにし、陽子の授受により、ドナー分子のバンドフィリング制御が可能な新たな系を見出している。

(2) H_2TCNDQ 錯体は、主な分子間相互作用の違いにより、4 種類に大別される。すなわち、(a) TTF 系ドナー分子との基底状態が中性の電荷移動錯体、(b) 塩基性の強い ($\text{p}K_a > 4.7$) アミン分子との陽子移動錯体、(c) 塩基性の弱い ($\text{p}K_a < 4.7$) アミン分子との中性クラスレート錯体、および (d) の中程度の塩基性を持つアミン分子との陰イオンラジカル塩の 4 種である。(a) および (c) の中性錯体では、ジシアノメチレン基の水素原子を介した、 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ 、 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ といったさまざまな種類の水素結合を観測している。(d) の錯体では、陽子移動によって生じた TCNDQ^{2-} が空気酸化され、1 価のラジカル $\text{TCNDQ}^{\cdot-}$ として存在している。(b)、(c)、(d) より、この系において、錯体が PT 型か CT 型かを示す境界条件を、各成分の酸解離定数の差を用いて、 $\Delta \text{p}K_a = 1.1$ と導出している。錯体異性を示した (d) の陰イオンラジカル塩は、この境界近傍に位置している。

論文審査の結果の要旨

TTF 系分子を用いた陽イオンラジカル塩は、数多くの伝導性物質を与える。一般に、これらの伝導性物質では、対イオンとして無機の開殻陰イオンが用いられているが、申請者は酸塩基平衡を有する有機分子イオンである TNBP^{2-} を対イオンとして用い、陽イオンラジカル塩の作製を行った。

申請者は、TMTSF および BO との錯体中において、光吸収スペクトルにより、ドナー分子の価数が、TNBP が -2 価と仮定したときの組成式から導かれるものと異なることを見出した。この原因は、固体中の ^{13}C -CP/MAS NMR スペクトルにより、陰イオン層中に TNBP^{2-} と HTNBP^{1-} が混在することで説明された。特に、TMTSF 錯体の板状晶では、各結晶ごとにドナーの価数が異なり、+0.5 から +1.0 の間の値になっていることを反射スペクトルにより見出され、陰イオン層中の TNBP^{2-} と HTNBP^{1-} の存在比が結晶ごとに異なることで説明された。これは、陰イオン層の酸塩基平衡を用いてドナー分子の価数が変化すること、すなわち、プロトン濃度の制御によるバンド充填率の変化を示す。バンド充填率の制御は、電子物性の制御や新規物性の発現において有用な手段であり、上記の結果は、陽イオンラジカル塩のバンド充填率の制御手段として、プロトンの授受による酸塩基平衡が有用であることを示している。さらに申請者は、 H_2TCNDQ を用いた陽子移動錯体および中性の電荷移動錯体を作製し、これらの錯体を得られる境界条件が各成分の酸解離定数の差によることを明らかにした。この境界条件付近で、陽子移動錯体と陰イオンラジカル塩の単变的錯体異性が起こることを見出した。また、多くの H_2TCNDQ 錯体中において、多様性に富む水素結合の様式を観測した。これらの結果から、陽子移動と電子移動の両方が起こりうる系での錯体異性を示す系の物質設計指針として各成分の酸解離定数が重要であることを示している。

以上のように、申請者は、陽子移動による有機 π 分子錯体の新物質開発において、大きく貢献しており、本研究は当該分野に寄与するところ大であると評価される。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に記載されている研究業績を中心にして、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。