

論文の内容の要旨

論文題目 アミド部位を有するTTF誘導体を用いた水素結合性分子錯体の構造と物性

氏 名 小 野 豪

近年、新規材料の創出という観点から、有機分子の集合体である分子結晶に、本来有機物質とは無縁と思われていた、電導性・磁性といった物性を付与させる研究が活発に行われている。有機分子性結晶が、このような機能性を示すためには、その構成要素である有機分子が、結晶内で機能発現に適した形態で配列されている必要がある。従って、機能性分子結晶の創出においては、分子配列の制御を目的とした、いわゆる「結晶工学」的手法が不可欠である。

一方、有機分子の自己集合化については、超分子化学と呼ばれる分野が急速に進展した。そこでは、ホスト-ゲスト化合物、クラスター、包接化合物など有機分子の集合体に着目し、その構造形成機構や構造・機能相関について詳細な考察が行われている。有機分子結晶に階層性を持ち込み、より高次の機能を実現していくには、このような超分子化学の成果を参考としつつ、有機分子間に働く様々な分子間相互作用を自在に操る方法論を確立することが、重要であろう。

ところで、これらの超分子を形成するための駆動力として、最も多用される分子間力に、水素結合がある。導電性などの機能を示す分子に関しても、分子間水素結合部位を導入し機能性分子結晶の構造の制御を試みた例が、いくつか報告されている。しかしながら、その多くにおいて、分子間水素結合が、必ずしもドナー分子の配列を効果的に制御しているとは言い難い。さらに、分子間水素結合が結晶構造形成に及ぼす効果について、電荷移動相互作用などの他の分子間相互

作用と対比しつつ、包括的に議論した報告に至っては、ほとんどないのが現状である。

以上の観点から、筆者は有機分子の機能性集合体の1つである導電性分子結晶に、分子間水素結合という付加的な相互作用を導入することで、1) 有機ドナー分子間に働く分子間相互作用と分子配列との相関を解明すること、およびこの知見を基に、2) 分子間水素結合を用いて、分子結晶の構造および物性を制御することを目的とした研究を展開し、その成果を本論文にまとめた。

アミド基を持つTTF誘導体AMET の中性結晶における分子配列と物性

筆者は分子間水素結合を導入する手法として、高分子的な1次元水素結合鎖を構築するアミド基に着目し、ドナー分子に直接構造制御部位としてカルバモイルメチル基を導入した、ドナー分子AMETを設計・合成した。

X線結晶構造解析の結果、AMETはその中性結晶において、カルバモイルメチル基が高分子的な水素結合鎖を形成し、これに沿ってドナー部位が一次元的な積層構造を構築していることがわかった(図1)。これはBEDT-TTFや従来のアミド導入型ドナーのヘリングボーン構造とは全く異なっており、分子間水素結合がその分子配列に効果的に作用した例といえる。

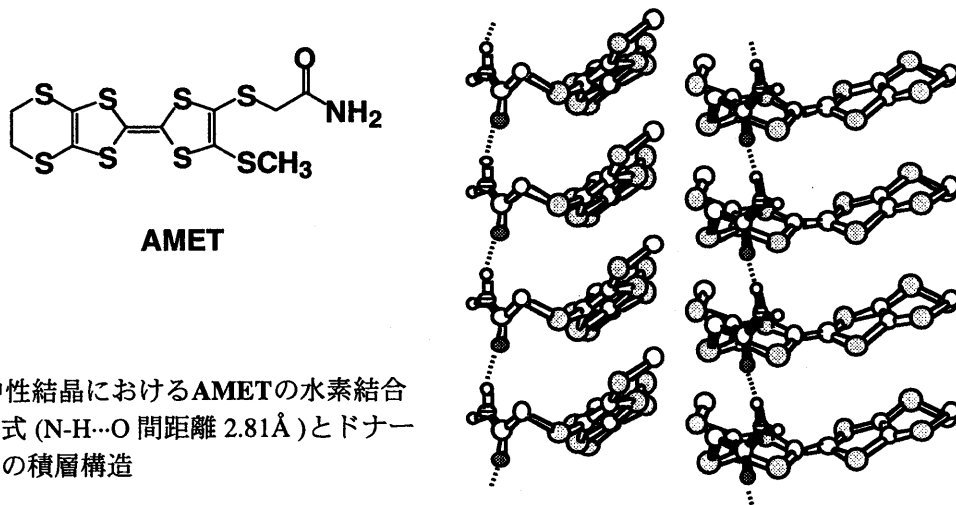


図1 中性結晶におけるAMETの水素結合様式(N-H...O間距離 2.81Å)とドナー部の積層構造

AMETの中性結晶は、また、ヨウ素を45%ドーピングすることで室温電導度が 10^7 倍も増加し、半導体的な挙動($\sigma_{\text{r}}=0.12 \text{ Scm}^{-1}$, $E_{\text{a}}=0.08 \sim 0.11 \text{ eV}$)を示した。これはBEDT-TTFの中性結晶にヨウ素ドーピングした場合と比較して、約30倍良好な導電性である。一方、赤外線吸収スペクトルによる検討において、ヨウ素ドーピングの量が45%以下の場合には、AMETのアミドI吸収帯の波数にシフトが見られないことから、アミド基の水素結合鎖はヨウ素ドーピングに対しても保持されていることが示唆された。それに伴い、AMETのドナー部位のカラム構造も維持され、良好な導電性を示したと考えられる。

以上の検討より、アミド基の形成する高分子的水素結合は、ドナー分子の中性結晶および錯体結晶の構造に影響を与え、導電性分子錯体の物性を制御できることが明らかになった。

アミド基を持つドナー(AMET)の分子錯体にみられる構造形式と物性発現

ドナー分子からなる分子錯体では、ドナー分子間に働くSOMO-SOMO/SOMO-HOMO相互作用による吸引力が、主としてその分子配列を決定する。筆者は、これらの相互作用に加えて、さらにアミド基の分子間水素結合が導入されたAMETの分子錯体について、その構造と物性を検討した。

得られたCT錯体及びラジカルイオン塩のうち、混合原子価状態にある $(AMET)_2 \cdot F_2TCNQ$ 錯体では、ドナー部位が一次元積層構造を構築している。一方、ドナー分子が完全に1電子酸化されている $ANET \cdot F_4TCNQ$ 錯体および $AMET \cdot BF_4$ 塩では、ドナー分子がface-to-faceの2量体を形成し、これがドナー分子の横方向でS...S接触を持った、2重鎖型の相互作用系(分子ラダー)を構築していることがわかった(図2)。さらに、 $AMET \cdot BF_4$ 塩は、AMET 2分子と BF_4 イオン2つからなる、アミド基の水素結合を介した包接体を形成しており、超分子形成の観点からも興味深い系といえる。

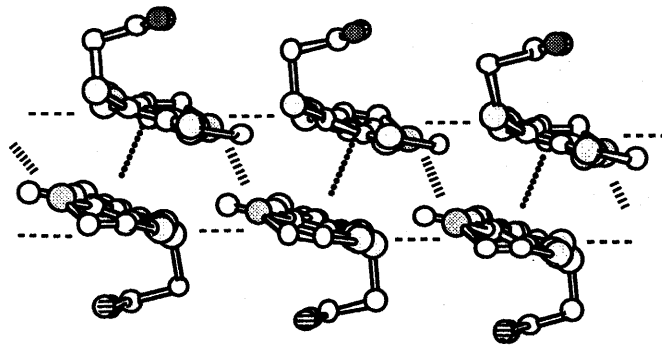


図2 ANET·F₄TCNQ錯体において構築されるAMETの2重鎖型相互作用

次いで、ANETの分子錯体の物性について考察した結果、 $AMET \cdot F_4TCNQ$ 錯体の磁化率測定において、AMETのカチオンラジカル種に由来すると思われる特異な磁氣的挙動が観測された。重なり積分等の検討より、この錯体の形成するスピン系は、結晶内におけるAMETの分子配列に由来する、フラストレーションを持った2重鎖として解析できることが明らかとなった。

以上の結果より、AMETは分子錯体においても、アミド基の分子間水素結合により、構造化された分子配列を実現しやすいドナーであることが見出された。

修飾型アミド基を持つドナー(MAMET およびDMAMET)を用いた分子錯体が示す超分子構造

結晶内の水素結合様式の相違が構造に与える影響を検討するために、筆者は、AMETのカルバモイルメチル基をN-メチル化したMAMET、および(N-メチル)カルバモイルメチル基を分子内に2つ導入したDMAMETの合成を行い、その分子結晶の結晶構造と物性について考察した。

アミド基にメチル基を導入して、水素結合可能な水素原子を制限したMAMET・ClO₄塩は、ドナーとClO₄イオンとの間で1:1の水素結合が形成され、ドナー部も積層構造を形成する。このMAMET・ClO₄塩は、ドナー部位のスタッキング内でのS...S接触がほぼ等しいことから、ドナーと対イオンの比が1:1であるにも関わらず、金属的挙動を示すことがわかった。一方、N-メチルカルバモイルメチル基が2つ存在するDMAMETのClO₄塩では、2重の高分子的水素結合鎖からなる、複雑な水素結合様式を構築していることがわかった。両者の塩とも対応するAMET・BF₄塩とは結晶構造が大きく異なっており、結晶内に構築される水素結合様式により、超分子的な構造体が形成された点に特色がある。

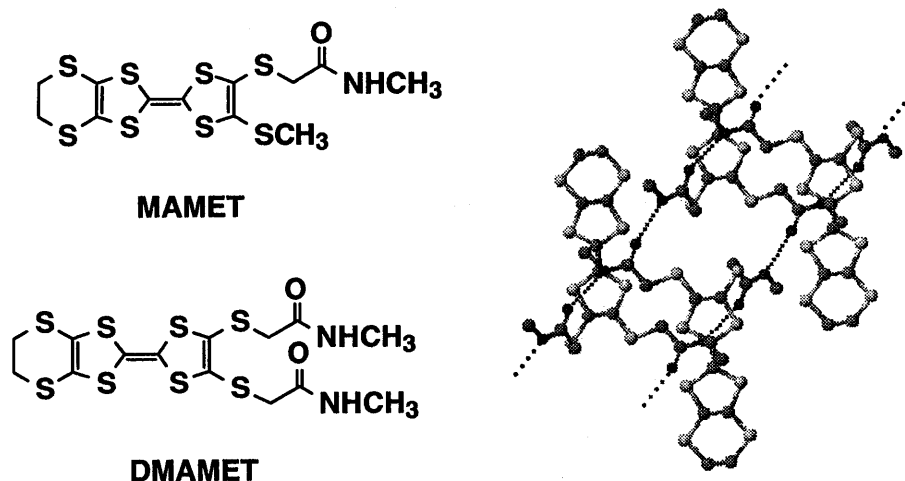


図3 DMAMET・ClO₄ 塩でDMAMET の構築する高分子的二重水素結合鎖。
(N-H...O間距離 2.85 Å)

以上、アミド基を有するドナー分子AMET、MAMETおよびDMAMETを用いた、分子錯体の構造と物性について考察した。その結果、筆者は分子間水素結合を、他の分子間相互作用とのバランスを考慮しつつ協同的に働かせるという結晶工学的な手法により、機能の制御を行うことが可能であることを示した。以上の知見は、新しい物性を示す分子性結晶を創出する指針として、意義深いものと言えよう。