

審査結果の要旨

論文提出者氏名 小野 豪

本論文はタイトルに明示されている通り、導電性有機錯体のドナー成分となる化合物にアミド基を導入し、水素結合による結晶構造制御とそれに伴う電子物性の関連を研究したものである。全体は5章からなり、第1章は導入説明、第2章以降は研究対象とした化合物別にそれぞれの研究成果を記述している。

第1章では、導電性や磁性のような物性を有機分子性結晶に発現するために、如何に結晶構造の制御が重要であるかを論述し、結晶工学的手法を用いて導電性有機錯体の開発にアプローチする意義を説いている。その有効性を試す具体例として、アミド基を結晶構造制御部位に用いたドナー分子を提唱している。アミド基は水素結合ドナーとしても、またアクセプターとしても作用する官能基であり、また、生体高分子においても重要な役割をもつ水素結合部位である。これらの点に注目した分子設計には、高いオリジナリティーが認められる。

第2章では、まず有機導電体のドナー成分としてよく知られる TTF 分子の骨格をもつ誘導体に、アミドという官能基を置換させた化合物、AMET の設計・合成について述べられている。この化合物は、独自に開発した反応を含む数段階の反応経路を経て、高収率で合成された。X 線結晶構造解析の結果より、AMET はアミド基の分子間水素結合により1次元鎖状に連なり、骨格となる TTF 分子面どうしの重なりによるカラム構造が実現されていることがわかった。まさに水素結合の効果が予期した通りに現れた典型例と言うことができよう。TTF 部分がカラム型積層構造をとることから、この結晶にヨウ素をドーピングすると、伝導度が5桁程高まり、半導体的な挙動を示すことを見出している。さらに、ヨウ素ドーピングした試料に、圧力をかけると伝導度がさらに上昇することもわかった。この圧力効果の詳細な検討結果も、水素結合と言う主題に叶ったアプローチであり、アミド基の水素結合が構造制御に与える特色を、見事に引き出した点は

特筆されよう。

第3章では、上記 AMET 分子の電荷移動錯体およびラジカル塩を作成し、それらの結晶構造と物性に関する研究結果を記述している。強力なアクセプターであるフッ素二置換 TCNQ との電荷移動錯体では、ドナー部位が一次元積層構造を構築している。これに対し、アクセプター性がさらに強いフッ素四置換 TCNQ では、ドナー部位は完全に一電子酸化され、二重鎖型の分子配列となることを見出ししている。無機イオンを対アニオンとするラジカル塩についても、伝導度と結晶構造との関係について詳細に調べているが、その中でも、特に、アクセプター分子あるいは対アニオンとの水素結合を持つ結晶を得ている点が注目される。アミド基の存在が、分子配列の制御の範囲を拡張したという意味で、水素結合の意義をあらためて認識させる成果である。さらに、これら錯体の結晶構造が、アミド基の水素結合、ドナー間の静電相互作用、あるいは分子のパッキング上の要請などと兼ね合い、あるいは相互に影響し合って、決定されている様子を深く掘り下げて議論している。

第4章では AMET を用いた分子錯体の導電性および磁性が述べられている。AMET とテトラフルオロボレート塩について電子スピン共鳴、SQUID 磁束計を用いた磁氣的測定を行ない、二量体間の反強磁性的相互作用が支配的であることを明らかにしている。一方、フッ素四置換 TCNQ 錯体の磁化率には、ラジカルカチオンの二重鎖型配列およびラジカルアニオンのスタック中で熱的に励起された2種類のスピンの寄与していることを見出ししている。特に前者のスピンの基づく磁化率は、重なり積分の理論計算の結果、スピンプラストレーションを有する特殊なスピン系として解析できることがわかった。この結果は正に、アミド基を修飾したドナー分子により得られた、特色ある分子配列を反映した物性発現の好例とみなすことができよう。

第5章では、さらにアミド部位を持つ3種類の TTF 誘導体、NAMET、DMAMET、MAMET、を合成し、それらの分子錯体について構造と物性の関係について記述している。これらのドナー分子には、置換したアミド基の数が複数個存在しており、そのためより多彩な結晶構造が得られている。DMAMET と過塩素酸との塩については、二重の高分子的水素結合鎖といった複雑な構造が実現されていることを、X 線結晶解析より明らかにしている。ドナー分子内の水素結合部位の数の増加により、ラジカルイオンの水素結合様式が高次化し、それに伴ってドナー部位の配列も変化していくことを綺麗に示したと言えよう。また、MAMET の過塩素酸塩において、ドナーとイオンが1:1組成比にもかかわらず、金属的な挙動を示すという非常に興味深い現象を見出ししている。

以上のように、本論文は、アミド基によりもたらされた分子間水素結合が、分子間に働く他の分子間力と協調しつつ、特色ある分子配列を実現としていく様を詳細に解明し、さらにその結果を踏まえ、今後の結晶構造制御に役立つ指針を与えたものとして、高く評価することが出来る。

なお、本論文中の第2章の一部は、泉岡明氏、菅原洋子氏、および菅原正氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。同じく、第3章の一部は、寺尾浩志氏、樋口三郎氏、泉岡明氏、持田智行氏、および菅原正氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。