

## 論文の内容の要旨

論文題目 縮環 TTF 型スピン分極ドナーの合成と  
そのイオンラジカル塩の導電挙動

氏 名 石川 佳寛

### 1. はじめに

近年、優れた機能性を有する有機材料が相次いで報告されている。その中において、本研究は導電性と磁性との共存に着目し、有機物質としては世界的に前例のない伝導電子を介したスピン整列系の構築を目指している。

このような物性を有する有機分子集合体の構成分子として、すでに、高い導電経路形成能を有するテトラチアフルバレン (TTF) 骨格を組み込んだ、TTF 系スピン分極ドナーが開発された。ドナー部とラジカル部とが「交差共役系」で連結されたこれらのドナーラジカルは、一電子酸化により正の交換相互作用を有するカチオンラジカルを与えるという、特異な電子構造を有している。

これまでに報告されてきた TTF 系スピン分極ドナーは、一電子酸化して得られるカチオンラジカルにおけるスピン間の相互作用が反強磁性的であったり (第一世代)、強磁性的であってもドナー部とラジカル部をつなぐスペーサーに配座の自由度があるため、カチオンラジカル種の化学的安定性、結晶性に問題がある (第二世代) 等の理由で、導電性を示す電荷移動錯体やイオンラジカル塩を調製するには十分なものではなかった。

そのような背景のもとで遂行された本研究の目的は以下の通りである。

- 1) 従来の TTF 系ドナーラジカルの持つ問題点を克服すべく、ラジカル部を担う  $\pi$  電子系が TTF 骨格に縮環するような縮環型 TTF ドナーの合成法を確立する。
- 2) 縮環型 TTF 系ドナーの電解結晶化条件を精査し、高い結晶性を有するイオンラジカル塩を調製し、その結晶構造を解明する。
- 3) 得られたイオンラジカル塩において、金属的導電性を実現し、ラジカル部の不対電子と伝導電子との交換相互作用に関する知見を得る。

上記の目的に沿って遂行された研究成果について、以下のように論述されている。

## 2. 縮環型スピン分極ドナーの合成とその性質

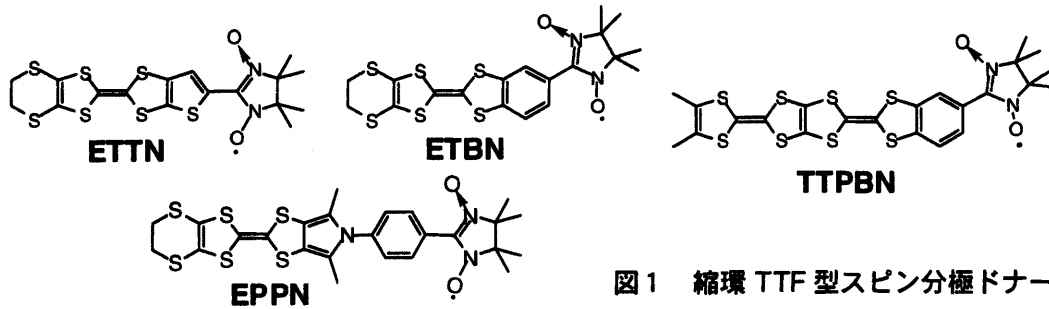


図1 縮環 TTF 型スピン分極ドナー

これまでに開発されてきた TTF 系スピン分極ドナーの問題点を克服する上で、ラジカル部を担う  $\pi$  電子系を TTF 骨格に縮環させることが有効であろうとの発想のもとに、チエノ、ピロロ、ベンゾ縮環型スピン分極ドナー (ETTN, EPPN, ETBN) を設計し、その合成法を確立した (図1)。

チオフェン縮環型 ETTN の新合成経路として、アルドール縮合を用い、環の形成とホルミル基の導入を一段階で行う経路を考案し、ETTN を合成することに成功した。一方、ベンゾ縮環型の ETBN についても、Diels-Alder 反応を利用し、環の形成とホルミル基の導入を一段階で行う合成経路により、ホルミル基を有するベンゾジチオールケトン を多量に合成し、ETBN に導くことに成功した。さらに、開発した縮環型ドナーラジカルの中で、最も高い安定性を有するベンゾ縮環型に着目し、ドナー部の  $\pi$  系を拡張したテトラチアペンタレン (TTP) 骨格を含んだ誘導体 TTPBN を設計・合成した。

本研究により合成した縮環型ドナーラジカル ETTN, EPPN, ETBN は、期待通り良好な化学的安定性と結晶性を示すことがわかった。また、塩化メチレンとのピリジンの混合溶媒を用い、自然蒸発法により、中性種の単結晶を得、これらの結晶構造を明らかにした。

サイクリックボルタンメトリーにより、ETTN, EPPN, ETBN, TTPBN の酸化還元電位を測定したところ、それぞれ良好なドナー性を有することが明らかとなった。また、一電子目の酸化がドナーから起こる「スピン分極ドナー」の性質を有することを確認した。

### 3. ベンゾ縮環型ドナーラジカル (ETBN) のイオンラジカル塩の結晶構造と非線形導電挙動

#### 3-1. イオンラジカル塩における ETBN の積層様式

今回合成された ETBN は、スピン分極ドナーとして初めて、電解結晶化により単離可能な結晶性のイオンラジカル塩

$[(\text{ETBN})_2(\text{ClO}_4)(1,1,1\text{-TCE})_{0.5}; \text{TCE} = \text{トリクロロエタン}]$  を与えることがわかった。しかし、結晶の質が悪く、X線構造解析が困難であったため、電解結晶化の条件を精査し、イメージングプレート検出器を用いたX線回折により、結晶構造の中で最も重要な導電性を担うドナーの並びに関する知見を得ることができた (図2)。

結晶中で、ETBN は分子の長軸方向を一致させ、斜めに位置しているニトロニルニトロキシドの向きを互い違いにして、(1,-1,0) 方向に積層している。隣のカラムでは、ETBN は長軸方向の向きを先のカラムと逆にして積み重なり、横方向に硫

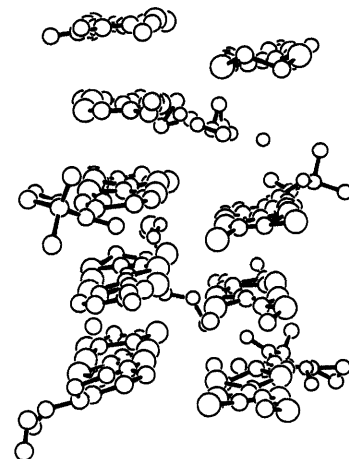


図2

ETBN イオンラジカル塩の結晶構造

黄原子間で接触している。このことより、**ETBN** は (0,0,1) 面にシート構造を形成していることが明らかとなった。カウンターアニオン、溶媒は、ドナーのシート間に挟まれて存在すると推察される。

### 3-2. ベンゾ縮環型ドナーラジカル (ETBN) のイオンラジカル塩の電気伝導度

結晶の外形と導電性に対応を図るため、板状厚み方向と横方向の二方向について、電気伝導度を測定したところ、ドナーのシート面を含んだ (0,0,1) 面方向と考えられる横方向と、c 軸方向に対応する厚み方向の室温電導度は、それぞれ  $\sigma = 7.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $\sigma = 1.1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  であり、電気伝導方向に異方性があることを見出した。抵抗値の温度変化からそれぞれの活性化エネルギーは、 $E_a = 0.052 \text{ eV}$ 、 $E_a = 0.075 \text{ eV}$  と求まった。さらに

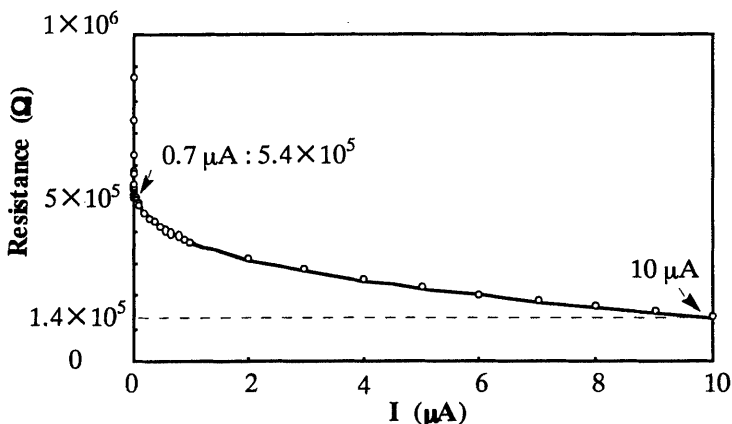


図3 ETBN イオンラジカル塩の抵抗値の電流依存性

このイオンラジカル塩の測定中、抵抗値が通電する電流値に顕著に変化する現象を見出した。(図3)

このような非線形導電挙動を示す、**ETBN** イオンラジカル塩の加圧効果には興味を持たれる。

**ETBN** のイオンラジカル塩の電導度は、加圧に伴い向上し、かつ、活性化エネルギーが低下する傾向が確認されたが、圧力印加を 8 Kbar まで行った限りにおいては、金属相への転移は確認されていない。ダイヤモンド-アンビルセルを用いた高压測定が、今後の課題といえよう。

### 3-3. ベンゾ縮環型ドナーラジカル (ETBN) のイオンラジカル塩の非線形 I-V 特性

**ETBN** のイオンラジカル塩で見出された非線形効果をより詳細に検討するため、高電圧の印加が可能な装置で I-V 特性を測定したところ、電圧の印加に伴い、電流値は非線形的に上昇し、さらに一定の閾値を越えると、ある電圧付近で急激に電流が流れる現象を確認した(図4)。この変化は、低温側でより顕著である。各温度で得られた I-V 曲線を J-E 曲線に換算したところ、測定温度によらず、電流密度  $J = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$  付近で、導電挙動が

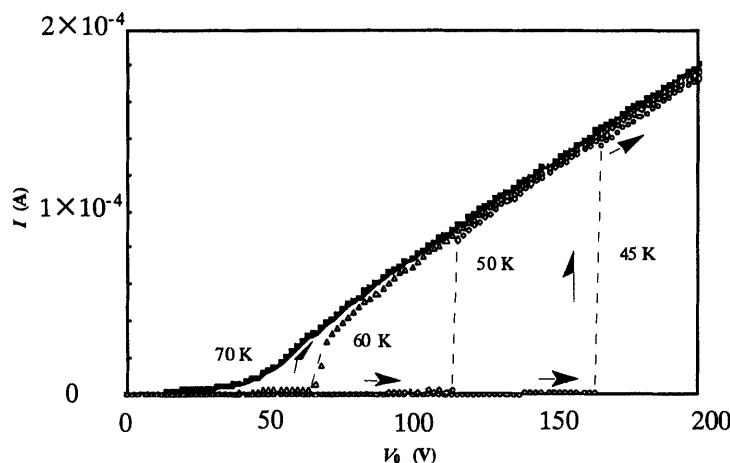


図4 ETBN イオンラジカル塩の I-V 曲線

変化することが明らかとなった。このことは、ある電流密度以上の電流を結晶に通電すると、試料の抵抗が高抵抗状態から低抵抗状態へとスイッチされることを示唆している。このスイッチングは、結晶構造から示唆される **ETBN** 分子の四量体構造が、大電流の発生により解消され、より良導的な状態へと変化したためにおこると推察される(図5)。低抵抗状態(印加電圧 100 V)における電気的性質を検討するため、抵抗値の温度依存性を測定したところ、300 K から 150 K 付近まで抵抗値

が温度に殆ど依存しないことが確認された。この結果より、低抵抗状態は金属に近い状態であることが示唆される。

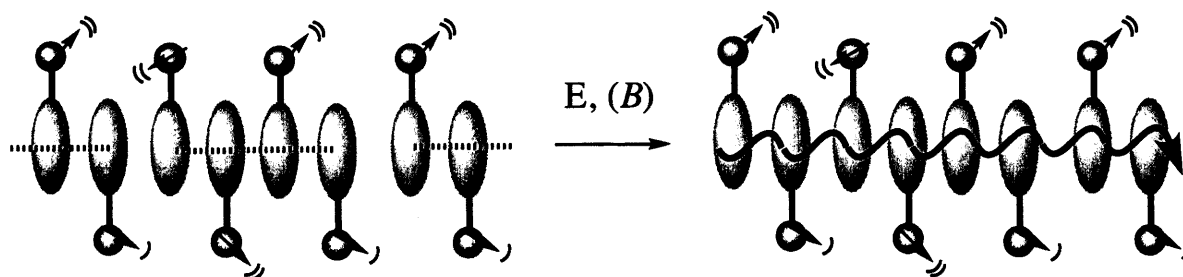


図5 電流誘起による低抵抗状態への変調

#### 4. ベンゾ縮環型ドナーラジカル (ETBN) のイオンラジカル塩の電導度の磁場効果

ETBN のイオンラジカル塩が示す磁氣的性質および導電的性質を、外場印加により変調することを試みるに先立ち、対照化合物である局在スピンを持たないエチレンジチオテトラチアフルバレンとテトラシアノキノジメタンの分離積層型電荷移動錯体 (ET-TCNQ) の導電挙動に対する磁場効果を検討した。ET-TCNQ 錯体は ETBN イオンラジカル塩と同様、パルス電圧の印加により、ある一定の閾値以上で低抵抗状態にスイッチされる。このスイッチングの閾値電圧は、磁場印加 (5 T) 下では高圧側に有意にシフトすることが分かった。この結果は、ローレンツ力が原因となる横磁気抵抗 (正の磁気抵抗) が測定されたと解釈することができる。これに対し、ETBN のイオンラジカル塩の磁場下での (5 T) でのスイッチング電圧の閾値の変化量は、ゼロ磁場で測定したスイッチングの閾値の誤差範囲内に含まれており、磁場効果の有無について明確な結論は出せなかった。この実験結果は、少なくとも正の磁気抵抗効果が抑制されている、またはごく弱い負の磁気抵抗効果が存在する、ことを示唆するものである。ET-TCNQ 錯体と ETBN イオンラジカル塩における磁場印加効果の違いは、後者における不対電子の存在が主因である可能性があるが、正確な判断は、今後のより詳細な実験にゆだねられるべきであろう。

#### 5. 最後に

本研究において、申請者は、まず、スピン分極ドナーという新しい電子構造を持つドナーラジカルを、導電性・磁性共存系の実現に適するように改良を加え、縮環 TTF 型ドナーラジカル (ETBN 等) を設計・合成した。ついで、縮環型ドナーラジカル (ETBN) を用い、イオンラジカル塩を調製し、X 線構造解析により、結晶内でのドナーラジカルの積層様式を明らかにした。また、結晶の電気伝導度測定の際に、抵抗の電流依存性を見出したことを契機として、高電圧による電荷注入法をこの試料に適用し、低抵抗状態(金属状態)を実現することに成功した。さらに、磁場印加の実験を通じ、負の磁気抵抗の可能性についても踏み込んだ考察を加え、不対電子を有するドナーラジカルのイオンラジカル塩における導電性と磁性の共存に関し、有用な知見を得た。