

# 論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 秀 明

本論文は4章からなる。第1章は序論で、前半では有機伝導体、後半では有機誘電体について、これまでの研究の発展が解説されている。特に前半では、分子配列と、物性を決定する電子構造には大きな相関があり、分子配列を分子間水素結合で制御すること、及び、制御された分子配列の中で、分子の立体障害を系統的に変えることによって電子状態を変化させ、物性との相関を調べるという本研究の目的が述べられている。また後半では、2成分系分子性結晶において、動的なプロトン運動による誘電応答を探索し、非対称ポテンシャルにおける誘電応答発現の機構を明らかにするという目的が記述されている。

第2章は、前半の水素結合系有機伝導体について述べられている。分子配列を分子間水素結合であるCH...O相互作用で制御するため、エチレンジオキシ基と、5員環から8員環までのシクロアルキレン基及びフェニレン基を含む一連の新規ドナー分子C<sub>n</sub>DT-EDO-TTF (C<sub>n</sub>: n = 5-8)とBzDT-EDO-TTF (Bz)を合成したことが述べられている。各ドナーのPF<sub>6</sub>錯体を作製し、結晶構造解析を行ったところ、シクロアルキレン基及びフェニレン基と、導入した立体障害が異なるにもかかわらず、分子間に2次元的なCH...O相互作用による水素結合ネットワークを構築しているため、すべての塩でβ'型と呼ばれる分子配列をもつことが述べられている。さらに、立体障害の体積が大きくなるにつれて、60度方向の分子間距離はC5<C6<C7<Bz<C8錯体の順で系統的に広がるが、二量化の程度は異なり、分子平面にほぼ平行に伸びて、分子からの立ち上がりの小さいC5錯体において最大であることが述べられている。一連の錯体の伝導性を測定したところ、面間距離、二量化の違いにもかかわらず、全て低温まで金属性が見られ、その中でC8<C5<C7, C6<Bz錯体の順で室温からの抵抗減少が大きいことが述べられている。X線結晶構造解析によると、立体障害官能基の温度因子の大きさはC8>C5>C7, C6>Bz錯体の順で小さくなり、立体配座の自由度と伝導挙動に大きな相関があることが述べられている。

第3章は、水素結合の静電的な相互作用の利用に留まらず、結晶中での動的な分子間プロトン運動に伴う新しい電子状態の創出を目指した研究について述べられている。本論文で、クロラニル酸-1,2-ジアジニウム錯体において特異的な誘電挙動を示すことを明らかにし、その結晶構造、赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定することにより、プロトン運動による誘電応答出現の機構を明らかにしたことがまとめられている。単結晶作製は、

拡散法で行い、クロラニル酸-1,2-ジアジニウム(1:2)の黒色ブロック状結晶を得、この錯体は、錯体内に短い水素結合を有し、また錯体間でも弱い水素結合ネットワークを構築していることが述べられている。水素体の誘電率測定を 1 kHz-1 MHz の周波数帯で行ったところ、116 K にピークを持つ誘電応答を示し、重水素置換錯体でこのピークはほぼ消失したため、誘電挙動はプロトン運動を示唆していると述べられている。また、低温構造解析により、この誘電応答は構造転移によるものではないと述べられている。この特異的な誘電応答をより詳細に検討するために、単結晶の赤外吸収スペクトルの温度依存性を調べたところ、室温で分子間に観測された (-O...H-N-) の水素結合が、温度低下に伴い (-O-H...N-) 結合へ変化したことを示唆し、この分子間での結合状態の変化の途上、つまり (-O...H...N-) の時に誘電応答が観測されると考えられ、このように (-O...H...N-) と非対称なポテンシャルをもつ二成分においてもプロトン運動により誘電応答を示すことを初めて明らかにすることができたと報告している。第 4 章にはまとめが述べられている。

以上、論文提出者は、本論文前半で、初めて立体障害を系統的に導入した新規水素結合系分子を合成し、この立体障害が結晶の構造、および伝導性に与える効果について調べ、その制御因子を明らかにした。後半では、結晶中、2 成分分子間で動的なプロトン運動をもつ系について、誘電応答を観測し、従来の“分子変移型誘電応答”および“プロトン無秩序 秩序型誘電応答”と異なる、新しい“酸・塩基平衡移動型誘電応答”を見出した。非対称ポテンシャルをもつ水素結合系で誘電応答を見出した意義は大きく、今後の物質開発の大きな指針となりえる。

なお、本論文第 2 章は、木村伸也、市川俊、山下和樹、須藤幸、西尾豊、梶田晃示、前島倫子、森山広思、森初果との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、分析、測定、及び検証を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。