

氏 名 大 幹 市 売

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第80号

学位授与の日付 平成12年9月29日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 非平面有機ドナーの伝導性電荷移動塩の構造と物性
に関する研究

論文審査委員	主 査 教授	小林 速男
	教授	薬師 久彌
	助教授	井上 克也
	助教授	鈴木 敏泰
	助教授	森 健彦（東京工業大学）

論文内容の要旨

これまで有機伝導性化合物となるドナーやアクセプター分子には平面性の良さが要求されてきた。これは分子伝導体における電子の移動が隣り合う分子間の π 軌道の重なりによるためである。それに対し本論文で用いた新規ドナー分子は非平面の構造をとっている。これらのドナー分子は電解酸化により得られる結晶中でもその非平面性を失っていない。この伝導性において不利に思える構造にもかかわらず、この非平面ドナー分子の塩のいくつかは非常に高い伝導性を示す。またこれら非平面ドナー分子は第一酸化電位と第二酸化電位の電位差が非常に小さい。この電位差はオンサイトクーロン反発エネルギーを測る目安となる。標題化合物のひとつのBDNTは一段階二電子酸化を受ける。このことはオンサイトクーロンエネルギーが負であることを示唆しており、negative-Uと呼ばれる状態の発見が期待される。この状態を持つことは有機超伝導体となりうる可能性を意味し、非常に興味深い系である。この非平面電荷移動塩の系の研究はまだ始まったばかりで、その構造や物性についての多くが未だ調べられていない。

このような観点より本論文では以下の点について実験、解析した結果について論じる。

1. 非平面ドナー分子BDNTとさまざまな無機アニオンとの組み合わせの新しい電荷移動塩を合成した。得られた1:1および1:2塩より、分子の構造と酸化状態の関係を検討する。
2. 非平面ドナーBDNTと平面性の金属1,2-ジチオレン錯体アニオンとの組み合わせにより新規な電荷移動塩を合成し、伝導性および磁性について検討する。
3. 非平面ドナー分子BEDT-ATD部分酸化塩の系について、低温での金属から絶縁体への相転移の際の結晶構造変化について調べる。

BDNTの無機アニオン塩

BDNTは1,3-ジチオール環の硫黄とベンゼン環のペリ水素の立体反発を持つ。同時に1,3-ジチオール環の硫黄とチアジアゾール環の窒素との間に引力が働いている。この二つの力によりBDNTはバタフライ型の非平面構造となる。またBDNTは一段階二電子の酸化を受けることがサイクリックボルタンメトリの実験により確かめられている。このことは第一酸化電位と第二酸化電位の電位差が非常に小さいことを意味している。

対アニオン存在下でBDNTの電解酸化を行うと組成比1:1のモノカチオン塩と1:2のジカチオンの塩がともに安定に生成する。しかしこれまでに単離に至った例は少ない。そこでさまざまな無機アニオン存在下での電解酸化を試み、BDNT-SbF₆とBDNT-(SbF₆)₂の二つの塩について単結晶を単離することに成功した。BDNT⁺の構造はBDNT⁰とほとんど同じバタフライ型の構造であった。一方BDNT²⁺では π 共役が切れて、1,3-ジチオール環が中央のナフトチアジアゾール環に対してねじれた構造であった。二電子酸化に伴うこの大きな構造変化が一段階二電子酸化の要因であると考えられる。しかし、同じジカチオン塩でもBDNT-(ClO₄)₂-CH₂Cl₂では、1,3-ジチオール環は片方しかねじれずもう一方は元のように反ったままである。この結果から、ねじれた構造と反った構造は微妙なバランスをなしていると考えられる。

BDNT と平面性金属 1,2-ジチオレン錯体との電荷移動錯体

BDNT と小さな無機対アニオンとの間の 1:1 および 1:2 電荷移動塩は絶縁体化合物であった。金属的な化合物を求めて、平面性の金属 1,2-ジチオレン錯体 $[M(\text{mnt})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) との新たな電荷移動錯体を合成した。これらの化合物は粉末で半導体的であるがかなり高い伝導性を示した。これら伝導性の高い物質の中で、 $(\text{BDNT})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ 錯体が強磁性的な相互作用を持つことを見出した。さらに ESR の測定よりこの強磁性相互作用には $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ のスピンの関与していることを明らかにした。伝導性はそれほど高くないが、 $\text{BDNT}[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2$ の結晶構造を解くことに成功し、BDNT がジカチオンに典型的なねじれた構造をとっていることを明らかにした。

溶媒分子を含む BEDT-ATD 電荷移動塩

BEDT-ATD は BDNT の類縁体で、バタフライ型の非平面構造をとる。金属的な $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{BF}_4$; $\text{solvent} = \text{THF}$ (テトラヒドロフラン), DHF (2,5-ジヒドロフラン), DO (1,3-ジオキソラン)) 塩の偏光反射スペクトルを測定した。とても低いエネルギー領域 ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) に最も低い分子内遷移が現れた。このことは拡張された π 共役がバタフライ型の分子全体に広がっていることを示している。バンド内光学遷移の解析より等構造のこれらの化合物は狭いバンド幅の擬一次元性金属であると帰属された。光学伝導度スペクトルの形状よりこれらの化合物には強い相関のあることが示唆された。

低温の反射スペクトルにおいて全ての化合物でらせん軸の対称性の破れていることが示された。この金属-絶縁体転移温度以下でのらせん対称性の破れを $(\text{BEDT-ATD})_2\text{BF}_4(\text{THF})$ と $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{DHF})$ について低温 X 線回折実験で確かめた。この構造変化は積層方向の二量化による $4k_F$ ひずみの相転移であることを示している。この $4k_F$ ひずみの転移であることを静磁化率の測定によっても確かめた。 $4k_F$ ひずみの構造ゆらぎは金属-絶縁体転移温度より上でも、対称性の破れに敏感な vibronic モードとして観測された。低温の結晶構造を解析し、金属-絶縁体転移温度以下で $(\text{BEDT-ATD})_2\text{BF}_4(\text{THF})$ では BF_4 と THF が、 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{DHF})$ では DHF が秩序化することを明らかにした。このことは、この金属-絶縁体転移が一見秩序-無秩序型の転移のように見える。

秩序-無秩序型転移の相転移における極性溶媒の役割について検討した。静電エネルギーの見積りから、強誘電的に溶媒の方向がそろった状態よりも反強誘電的に向いた方がわずかに安定であった。反強誘電的状态の配置では $2k_F$ の格子ひずみが求められることから、静電エネルギーの安定化と運動エネルギーは互いに競争関係あると考えられる。すなわちこれらの化合物では、パイエルス型の安定化が秩序-無秩序型転移の安定化を上回っている。

論文の審査結果の要旨

売市幹大氏の提出論文の題名は「非平面有機ドナーの伝導性電荷移動塩の構造と物性に関する研究」である。分子性伝導体の研究分野は長い伝統を持つ分野であるが、従来調べられてきた殆どの有機伝導体は平面性の良い電子供与性或いは受容性分子により構成される伝導体に限られている。これは結晶内で隣接する分子の分子面が重なり合い、電子の伝導経路を形成することが有機伝導体生成の条件と考えられてきたからである。売市氏は、これに反し、非平面性の大きな新規ドナー分子を選択し、その電荷移動錯体の結晶成長を行い、結晶構造を決定することにより、結晶中の分子配列や分子構造の特徴を調べると共に、電気伝導度測定、磁気測定及び分光学的な測定等を行い、幾つの特徴ある伝導体を見いだした。本論文は5章よりなっている。第1章は序論であり、従来の有機伝導体についての研究の流れについての伝統的な見解と本研究の目的が示されている。第2章以下では、非平面ドナー分子 BDNT(=4,9-bis(13-benzodithiol-2-ylidene)-4,9-dihydronaphto[2,30c]1,2,5]thiadiazole)と無機アニオンの形成する有機伝導体の結晶作成、結晶構造決定、赤外吸収スペクトルが述べられている。このような無機アニオン錯体はこれまでも調べられているが、売市氏は新たに SbF_6 の1:1および1:2塩の構造を決定し、特にジカチオン塩では BDNT 分子がジカチオン状態をとりやすい理由を示した。第3章では前章同様非平面ドナー分子 BDNT 分子と遷移金属平面アニオン分子 $\text{M}(\text{mnt})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$)との錯体結晶について調べた。無機アニオンとの化合物とは異なり粉末結晶ではあるが比較的高伝導をもつ錯体を得られた。また、単結晶を得られた $(\text{BDNT})[\text{Au}(\text{mnt})_2]_2$ についてはX線結晶構造解析がなされた。赤外線吸収スペクトルから、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動を求め金属錯体アニオンの酸化数に付いて知見を得た。また、ESR および磁化率の測定を行いこれらの系の BDNT 分子と $\text{Ni}(\text{mnt})_2$ の ESR スペクトルの g -値、線幅を求めた。 $(\text{BDNT})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ 塩の低温領域の磁化率は一次元強磁性相互作用の存在を示唆している。第4章では BDNT 類似分子であり小さな on-site Coulomb energy を持つ新規非平面ドナー分子 BEDT-ATD(=4,11-bis(4',5'-ethylenedithio-1',3'-dithiol-2'-ylidene)-4,11-dihydroanthra[2,3-c][1,2,5]thiadiazole)について、 PF_6 , AsF_6 , BF_4 などの無機アニオンを用い錯体結晶を作成し、結晶構造、反射スペクトル、磁化率、ラマンスペクトル等を調べた。X線構造解析された5種類の結晶全てについて結晶溶媒 (THF, DO, DHF) が含まれていることが判明した。結晶溶媒分子は室温では配向が乱れているが、DHF, DO の場合は、低温で溶媒分子の配向の秩序化が起こる。 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{PF}_6(\text{THF})$ の偏光反射スペクトルを解析し、以前報告された単純な拡張ヒュッケル近似のバンド計算では分子の横方向相互作用が過大に見積もられている事を明らかにした。また低温ではラセン対称性が破れていることが推定されたが、このことは低温X線回折実験で確かめられた。また磁化率は、特に $\text{PF}_6(\text{DHF})$, $\text{AsF}_6(\text{THF})$ では非常に大きく、強い電子相関をしめしている。第5章はまとめである。

上記の様に売市氏は非常にデータが少ない非平面ドナー分子の伝導体に注目し、結晶成長、X線構造解析、赤外及びラマンスペクトル、磁化率、ESR 等を総合的に調べ、非平面ドナー分子の作る有機伝導体の特色を明らかにした。また、3章で述べた遷移金属平面アニオンを含む伝導体は今後の磁性伝導体の開発研究に対し重要な示唆を与えるものであ

る。これらの成果は既に、6報の論文及び3報の関連論文として報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

売市幹大氏の博士論文に関する口述試験は8月7日の午後に実施された。約2時間に亘って、博士論文の内容についての詳細な説明および審査委員との間での活発な質疑応答がなされた。この結果、同氏の研究内容は多くの有用な新知見を含むものであることが認められた。

語学力については、明晰な英語で書かれた博士論文要旨が提出されており、また、博士論文の内容が既に6報の英文論文として公表されており、水準に充分達しているものと判断された。更に8月30日の公開発表会では発表時間の関係で博士論文の研究内容の一部のみであったが簡潔な報告が行われ、質疑応答がなされた。この結果、審査委員全員一致して合格と判定した。