

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 22 年度

修士論文

# プロトンと電子が相関する新規有機伝導体の開発

2011 年 1 月 25 日提出  
指導教員：森 初果 教授 印

096051：李 相哲

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 はじめに	3
1.2 分子性物質および生体におけるプロトンと電子	5
1.3 研究の動機と目的	13
参考文献	15

## 第 2 章 実験

2.1 合成	16
2.2 X 線結晶構造解析	19
2.3 可視紫外吸収スペクトル測定	
2.4 酸化還元電位測定	
2.5 赤外吸収スペクトル測定	
2.6 磁化率測定	
2.7 熱分析	
2.8 電気伝導度測定	
2.9 圧力下での電気伝導度測定	20
参考文献	21

## 第 3 章 結果

3.1 プロトン受容性電子ドナーPy-TTF の電子状態	
3.1.1 分子設計	23
3.1.2 分子構造	24
3.1.3 可視紫外吸収スペクトル	25
3.1.4 分子軌道計算	26
3.1.5 酸化還元電位測定	28
3.1.6 まとめ	29

3.2	プロトン性電荷移動錯体の構造と物性	
3.2.1	構造	30
3.2.1.1	アクセプターの配列	32
3.2.1.2	ドナーの配列	33
3.2.1.3	カラム間の相互作用	34
3.2.1.4	ドナー間の水素結合	35
3.2.1.5	ドナー・アクセプターの電荷	36
3.2.2	熱分析	40
3.2.3	磁化率測定	41
3.2.4	電気抵抗率の温度依存性	43
3.2.5	圧力下における電気伝導性	44
3.2.6	まとめ	46
	参考文献	47
第4章	まとめと今後の展望	48
	謝辞	51

# 第 1 章

## 1.1 はじめに

近年、有機物質において、電気伝導性、磁性、強誘電性、光物性、プロトン伝導性など、多彩な物性の発現が認められるようになった。特に、有機化合物の導電性の研究において、古くは 1954 年に井口洋夫博士、赤松秀雄博士の良導性有機半導体から始まり[1]、2000 年には白川英樹博士が導電性高分子の研究でノーベル賞を受賞するなど、日本におけるこの分野の研究は先駆的なものとして認識されている。さらに、この有機半導体の特性を生かしたエレクトロニクス材料として、有機 FET などの半導体素子や、有機 EL、有機二次電池などへの応用研究も盛んである[2]。

有機物質で初めて金属的な伝導性の発現が報告されたのは、テトラチアフルバレン(TTF)とテトラシアノキノジメタン(TCNQ)からなる電荷移動錯体 TTF·TCNQ においてである[3]。図 1.1 に TTF および TCNQ の分子構造を、図 1.2 および 1.3 にその結晶構造を示した[4]。優れた電子供与体（ドナー）として知られる TTF は、硫黄原子と炭素原子からなる 5 員環が C=C 二重結合で結ばれた構造をもち、環内に 6 つの $\pi$ 電子を有している。Huckel 則によれば、環内に $(4n+2)$ 個の $\pi$ 電子を持つ分子は $\pi$ 電子の非局在化によって安定化する。そのため TTF 分子の 6 つの $\pi$ 電子は分子内で非局在化して分子を安定化させており、TTF 分子は中性やイオン化状態での安定性をもつ。一方、TCNQ はキノン型の構造をもつ分子で、分子内に 4 つのシアノ基を有するため電子受容体（アクセプター）としてはたらく。TTF·TCNQ は、TTF 分子から TCNQ 分子へ電子 0.6 個分の電荷が移動している。このようにして部分電荷移動状態にある TTF 分子と TCNQ 分子がそれぞれ  $b$  軸方向に 1 次元的に積層することで $\pi$ 電子軌道の重なりが生じ、伝導パスが形成される。このため TTF·TCNQ は室温で 200～600 S/cm 程度の伝導度を有している。また、TTF·TCNQ は 60 K 付近で絶縁化するが、1 次元性導体の格子ひずみとカップルした電子系が CDW（電荷密度波）を形成するためである。

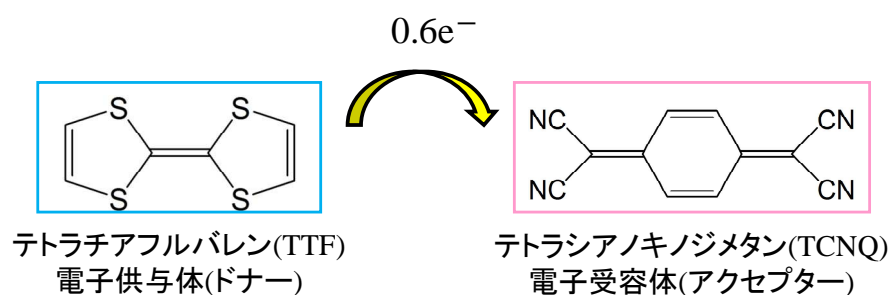


図 1.1 TTF および TCNQ の分子構造

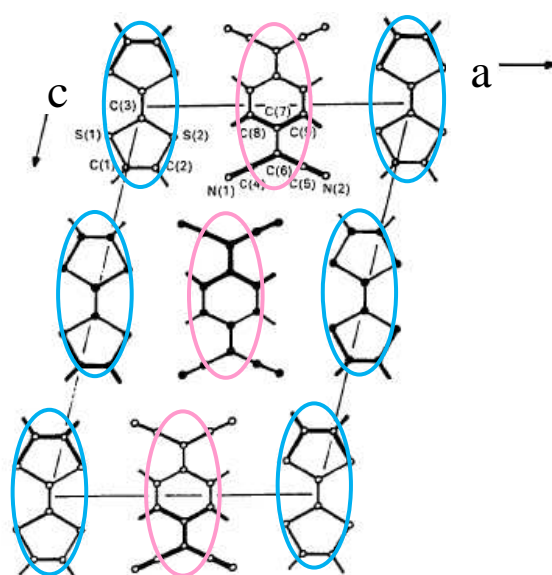


図 1.2  $b$  軸方向から見た TTF·TCNQ の結晶構造

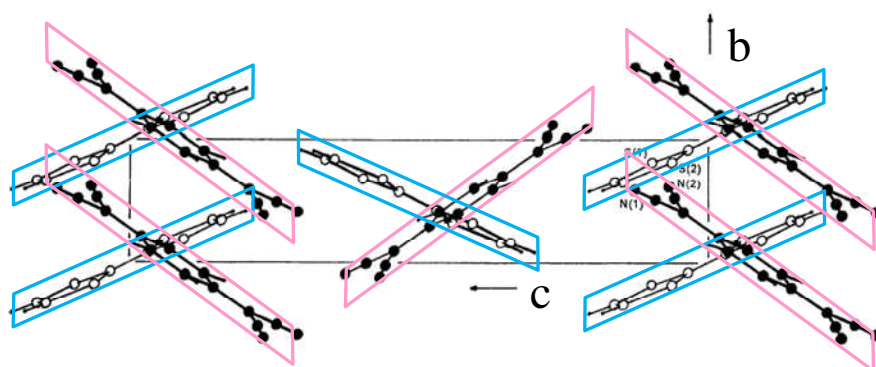


図 1.3  $a$  軸方向から見た TTF·TCNQ の結晶構造

有機物質を構成しているのは分子であるため、原子が集積する無機物質と異なり、分子に基づく様々な自由度が存在する。例えば、分子には配列の自由度があり、同じ分子からなる物質でも、分子が異なる向きや配列で集合することによって異なる物性を示すことがある。また、分子は有機化学的手法により化学修飾することができるため、有機物質は分子レベルからの物質設計が可能である。分子の化学修飾は、分子軌道の形状やエネルギーを変化させることも特筆すべき点である。さらに、分子には屈曲や伸縮などの変形の自由度もあり、これは分子の配列や軌道に密接に関係する。このような有機物質特有の分子の自由度は、分子性物質における多様な物性発現の起源であり、自由度を生かした新たな物性の発現が期待される。

## 1.2 分子性物質および生体におけるプロトンと電子

有機物質において伝導性、磁性、誘電性などの発現が認められ、これらの複合物性の研究も行われている。例えば鉄フタロシアニン錯体である  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  においては、Fe 原子の局在磁気モーメントと $\pi$ 電子の相関に起因する巨大な磁気抵抗が発現しており、これは伝導性と磁性がカップルした系であるといえる[5]。また、金属元素と有機配位子からなる格子状の化合物である MOF(Metal-Organic Framework)において、強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイックが観測されている[6]。しかし、伝導性と誘電性との複合物性については未開拓の分野である。

誘電性の変化を誘起するひとつのファクターとして、プロトン移動が注目を集めている。最近、堀内らによって、 $\pi$ 電子系のフェナジン・クロラニル酸 ( $\text{Phz}\cdot\text{H}_2\text{ca}$ ) が開発され、253 K 以下でプロトン変位に起因した強誘電性を示すことが発見された[7]。図 1.4 にフェナジンおよびクロラニル酸の分子構造を示す。 $\text{Phz}\cdot\text{H}_2\text{ca}$  は酸と塩基が  $a$  軸方向に交互に配列した 1 次元鎖を有しており、分子間に  $\text{O}\cdot\text{H}^+\cdots\text{N}$  型の水素結合を形成している (図 1.5a)。中性子線回折によれば、300 K における  $\text{H}_2\text{ca}$  の 2 つの O-H 結合距離はいずれも 0.95 Å であり、プロトンは酸素原子近傍に存在している (図 1.5b)。しかし、転移後の 160 K においては、2 つのプロトンのうち 1 つは O-H 距離が 1.32(4) Å へと変化しており、窒素原子方向へ変位している (図 1.5c)。このプロトン変位によって  $\text{Phz}\cdot\text{H}_2\text{ca}$  は対称心を持たない結晶構造に変化するため、強誘電性を示す (図 1.6)。さらに、プロトン変位が $\pi$ 電子軌道の変形をもたらすことで、強誘電性が引き起こされている報告がある。

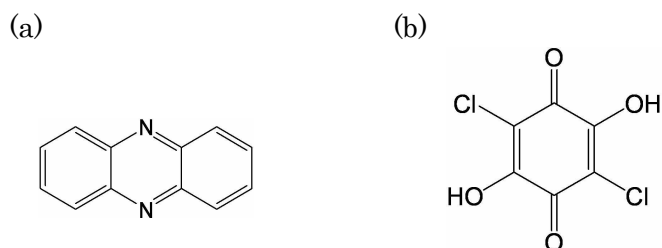


図 1.4 (a)フェナジン(Phz), (b)クロラニル酸( $\text{H}_2\text{ca}$ )の分子構造

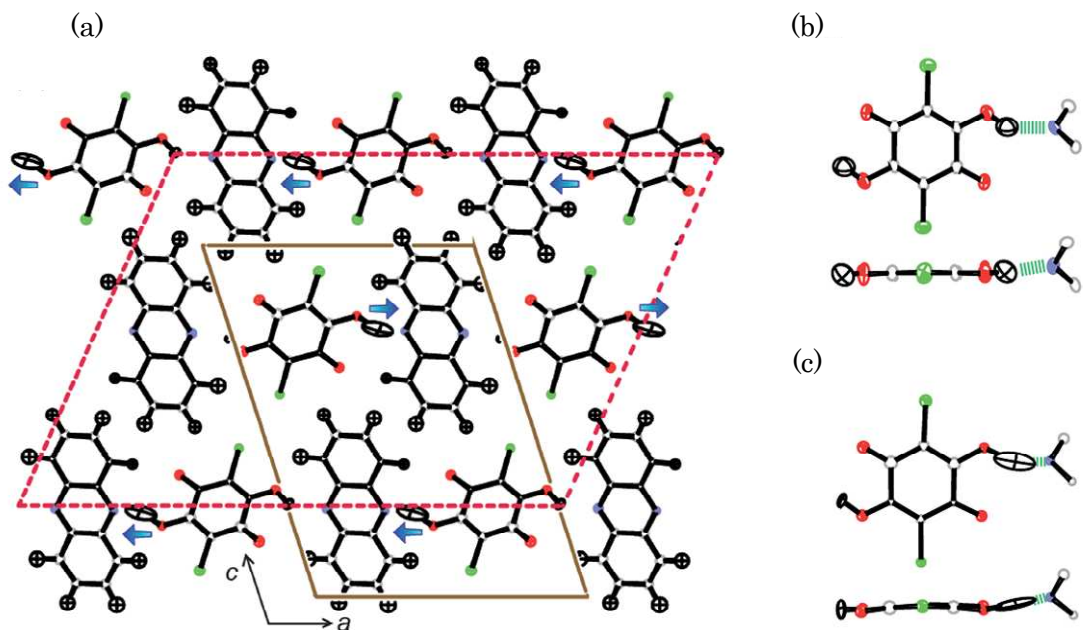


図 1.5 (a) (Phz)(H<sub>2</sub>ca)の結晶構造(160 K), (b) 300 K および(c) 160K における水素結合の様子

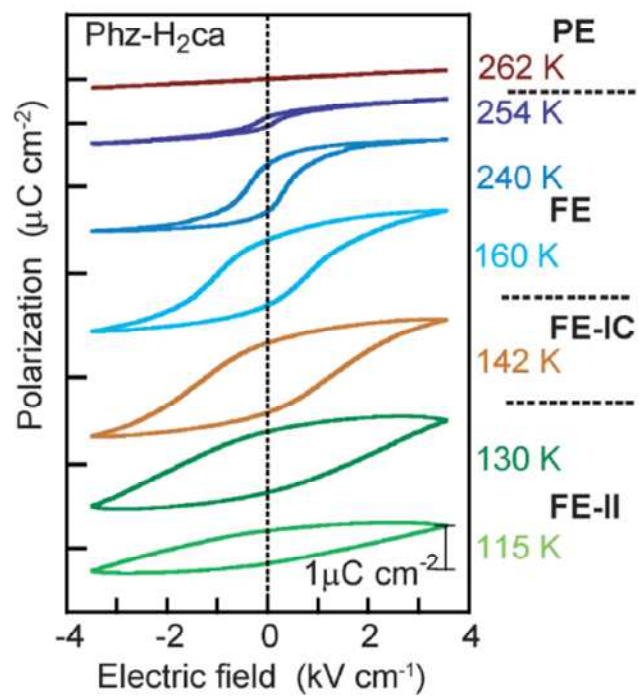


図 1.6 (Phz)(H<sub>2</sub>ca)の強誘電性ヒステリシスループ

このように、固体中でプロトンが移動することによって誘電性や電子状態が変化することがある。*o*-ブロモアニリンとピクリン酸からなる錯体では、プロトン移動によって分子の電子状態が変化することが知られている[8]。*o*-ブロモアニリンは電子ドナーおよびプロトンアクセプターとして、ピクリン酸は電子アクセプターおよびプロトンドナーとしての性質をもつ。溶液中でこれらを反応させると、*o*-ブロモアニリンはピクリン酸からプロトンを受け取り、黄色のプロトン移動型錯体を形成する(図 1.7a)。このとき *o*-ブロモアニリンはプロトンを受け取ったことで電子ドナー性が低下し、ピクリン酸はプロトンを放出することで電子アクセプター性が低下するため電荷移動は起こらない。この錯体を 95 °C まで加熱すると、*o*-ブロモアニリンのアミノ基からピクリン酸へプロトンが移動し、これに伴って *o*-ブロモアニリンからピクリン酸への電荷移動が起こり、錯体は赤色へ変化する(図 1.7b)。これはプロトンを放出したことで *o*-ブロモアニリンの電子ドナー性が増加し、プロトンを受け取ったピクリン酸の電子アクセプター性が増加するためである。

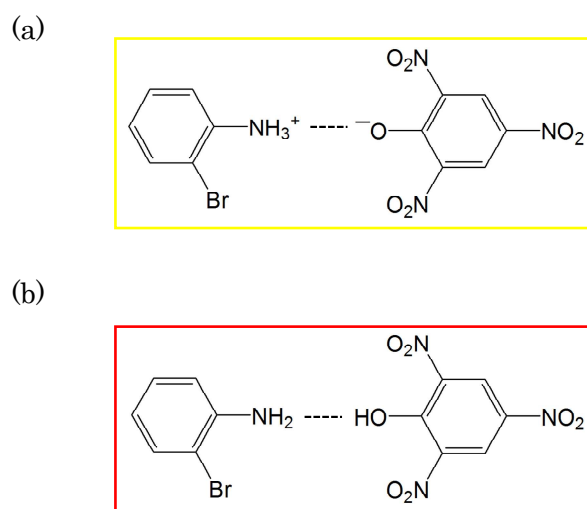


図 1.7 *o*-ブロモアニリンとピクリン酸による(a)プロトン移動型錯体, (b)電荷移動型錯体

このように、固体中におけるプロトン移動は電子状態の変化を伴うことから、プロトン移動と伝導性が関連した物性が発現することが見込まれる。分子性物質ではプロトンと電子が共役する系は未開拓の分野であるが、生体プロセスではプロトンと電子は重要な役割を果たしている。アデノシン三リン酸 (ATP) は、電子の動きによってできる電流とプロトンの動きで生まれるエネルギーを利用して合成される[9]。葉緑体では、反応中心内の光反応により、袋状の膜の断面に対して、膜の内側から外側方向に電子が流れるため、膜の内外に電位差ができる。このためイオンのポテンシャルエネルギーが変化して電気ポテンシャル差を生じる。これに加えて、水の分解やキノンの還元などで、より高電位にある内側にさらにプロトンが移動して濃度変化が生じ、化学ポテンシャル差が生まれる。結果として、膜で隔てられた内外の溶液相中のプロトン間では電気



ポテンシャルと化学ポテンシャル両方を合わせたエネルギー差が生じ、内側の電気化学ポテンシャルは大きくなる。反応中心の隣にあるチトクロム *b/f* 複合体でも同様に、電子の移動とプロトンの濃度勾配によって電気化学ポテンシャル差を生じる。ATP 合成酵素は、このエネルギーを利用して ATP を合成する。呼吸でも、有機物から酸素への電子の移動を利用して、電位差とプロトンの濃度勾配を生じ、ATP 合成が行われる。生体分子における電子伝達は、プロトンと協同した興味深い現象を示す。

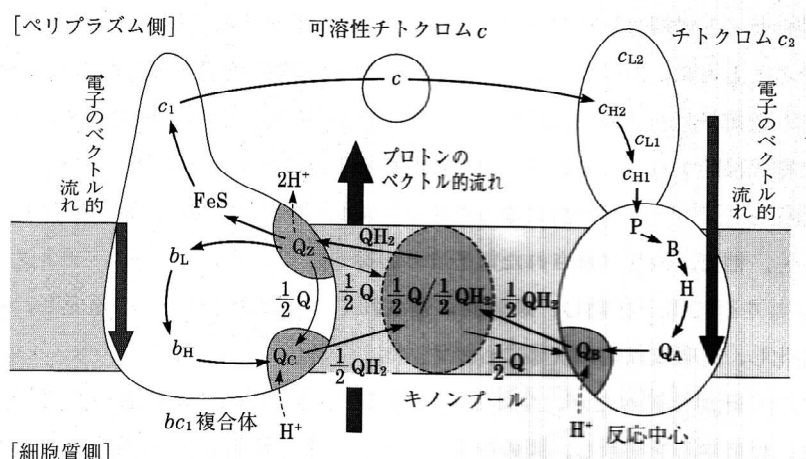


図 1.8 光合成バクテリアの反応中心とチトクロム *bc1* 複合体をベクトルの移動する電子とそれによって一方向に運ばれるプロトン

分子性導体におけるプロトンと電子の相関を目指した先駆的な研究としては、水素結合を有する有機伝導体の報告がある。村田らは、置換基としてイミダゾールを有するテトラチアフルバレン誘導体 TTF-Im を用いてプロトン性電荷移動錯体の作製を行った[10]。置換基であるイミダゾール基は窒素原子を 2 つ含む芳香族化合物で、プロトンドナー・アクセプターの両方として機能する。そのため TTF-Im は水素結合部位をもつ分子と水素結合を形成できる。図 1.9 に TTF-Im およびクロラニルの分子構造を示す。TTF-Im と *p*-クロラニル( $\text{QCl}_4$ )の組成が 2:1 である  $(\text{TTF-Im})_2(\text{QCl}_4)$  では、イミダゾール基が  $\text{QCl}_4$  の酸素原子にプロトン供与し、 $\text{N-H}^+\cdots\text{O}$  型の水素結合を形成している (図 1.10)。TTF-Im の電荷は+0.5 であり、 $(\text{TTF-Im})_2(\text{QCl}_4)$  は 180 K 付近まで金属的な挙動を示す (図 1.11)。

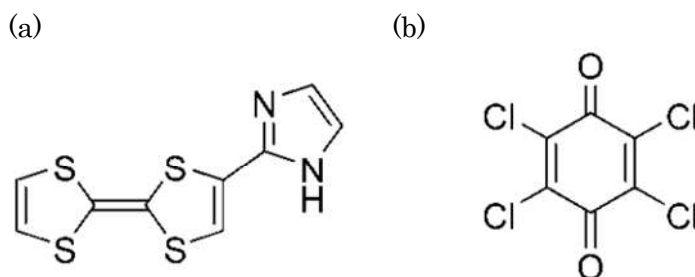


図 1.9 (a)TTF-Im, (b)クロラニル( $\text{QCl}_4$ )の分子構造

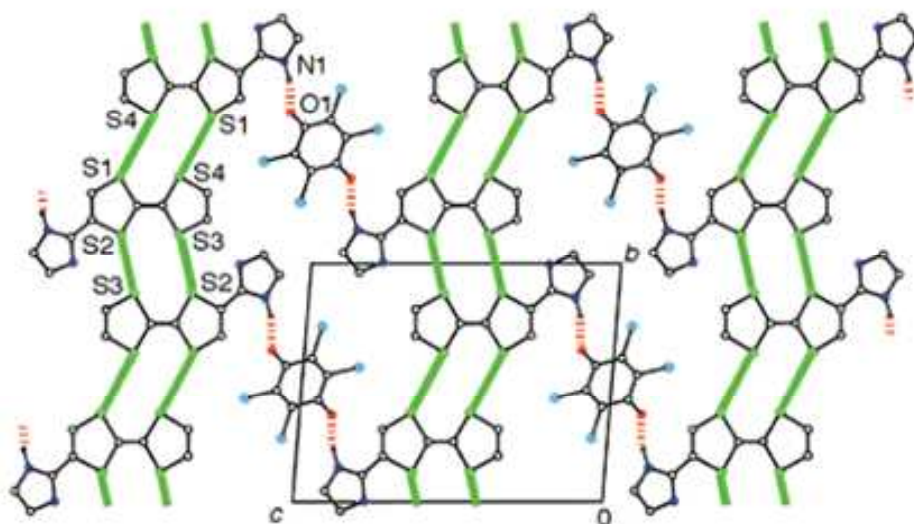


図 1.10 (TTF-Im)<sub>2</sub>(QCl<sub>4</sub>)の結晶構造

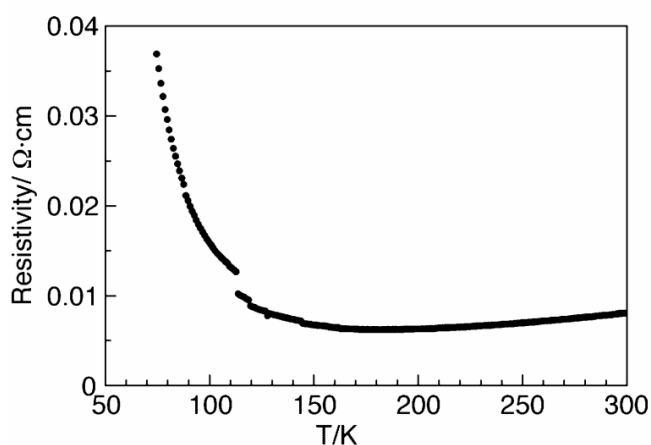


図 1.11 (TTF-Im)<sub>2</sub>(QCl<sub>4</sub>)の電気抵抗率の温度依存性

密度汎関数理論に基づく計算によれば、TTF-Im は他分子にプロトンを供与して水素結合を形成すると、HOMO のエネルギー準位が増加し、QCl<sub>4</sub> はプロトンを受容して水素結合を形成すると LUMO のエネルギー準位が低下する (図 1.12)。したがって(TTF-Im)<sub>2</sub>(QCl<sub>4</sub>)では、ドナー・アクセプター間の水素結合が両者のドナー性・アクセプター性を変化させていると考えられ、結果としてドナーが部分電荷移動状態になり、高い伝導性が得られている。しかし、(TTF-Im)<sub>2</sub>(QCl<sub>4</sub>)における水素結合は静的であり、プロトン移動は観測されていない。

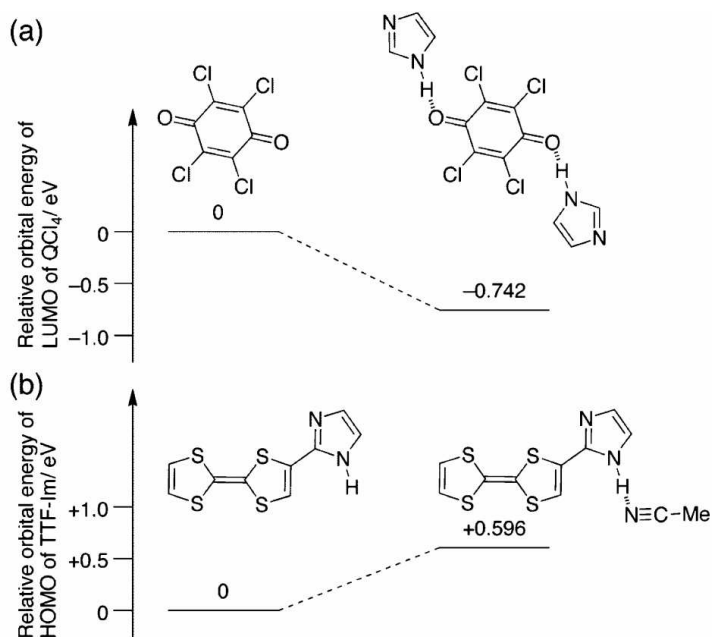


図 1.12 水素結合の有無で比較した(a) TTF-Im の HOMO および  
(b)  $\text{QCl}_4$  の LUMO のエネルギー

もう一つの先駆的な研究として、芥川らによって開発された 2-(2-1*H*-benzimid-azoly)-1*H*-benzimidazolium( $\text{H3BBIM}^+$ )の TCNQ 塩( $\text{H3BBIM}^+(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$ )が挙げられる [11]。 $\text{H3BBIM}^+$ は図 1.13 に示すように 2 つのベンゾイミダゾールからなる分子である。図 1.14, 1.15 に ( $\text{H3BBIM}^+(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$ )の結晶構造を示した。 $\text{H3BBIM}^+$ と TCNQ はそれぞれ *c* 軸方向に一樣に積層して 1 次元のカラムを形成している。分子の結合長から見積もった TCNQ の電荷は -0.53 であり、TCNQ は 1/4 充填バンドを形成すると考えられる。また、 $\text{H3BBIM}^+$ のカラム間にチャンネルが存在している (図中の点線で囲まれた部分)。このチャンネルは *c* 軸方向に形成されており、 $\text{Cl}^-$ イオンと  $\text{H}_2\text{O}$  分子を含んでいる。チャンネル中の  $\text{Cl}^-$ イオンと  $\text{H}_2\text{O}$  分子は室温では無秩序状態にあるが、240 K 以下では  $\text{Cl}^-$ イオンは副格子を形成して秩序化する。さらに 200 K 以下では、 $\text{Cl}^-$ イオンと  $\text{H}_2\text{O}$  分子が再配列され、 $[\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2]$ の副格子を形成する。

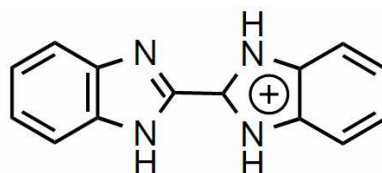


図 1.13  $\text{H3BBIM}^+$ の分子構造

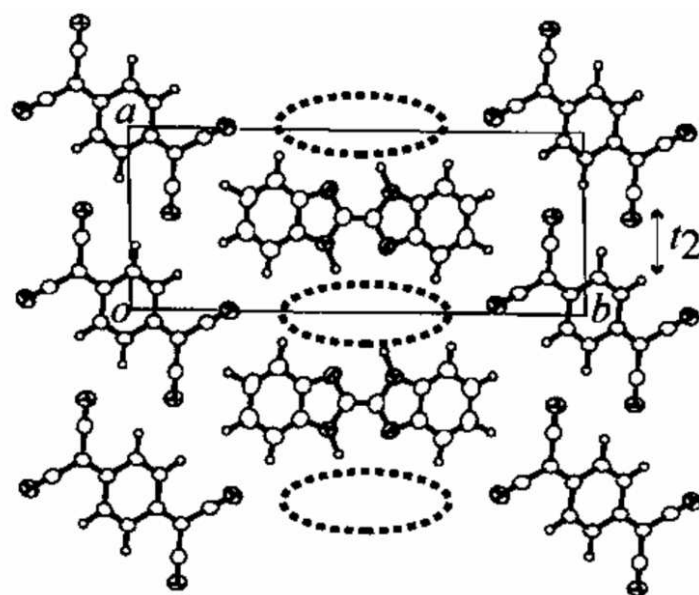


図 1.14  $c$  軸方向から見た  $(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  の結晶構造

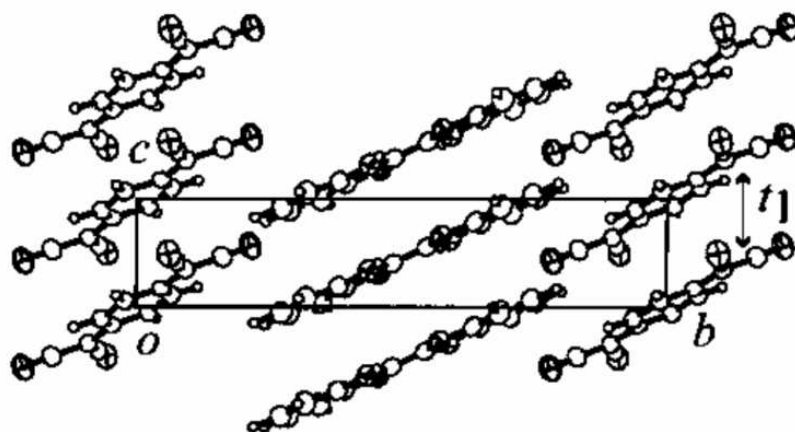


図 1.15  $a$  軸方向から見た  $(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  の結晶構造

$(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  は TCNQ が伝導カラムを形成するため、250 K 以上では金属的な電気伝導性を示す (図 1.16a)。250 K から 100 K の間では、伝導電子が  $\text{Cl}^-$  の副格子の影響を受けて局在化するため、半導体的な挙動を示す。さらに 100 K 以下では TCNQ はダイマー化するため、絶縁化する。また、無秩序状態にある  $\text{Cl}^-$  イオンと  $\text{H}_2\text{O}$  分子はチャンネル中でプロトン伝導パスを形成するため、 $(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  は 200 K 以上でプロトン伝導性を示す (図 1.16b)。200 K 以下では  $[\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2]$  の副格子が形成されるため、プロトン伝導性は消失する。

このように、 $(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  は室温においてプロトン伝導と電気伝導の共存が確認された。しかし、プロトン伝導と電気伝導が別々の場所で起こるため、互いの相関は認められていない。

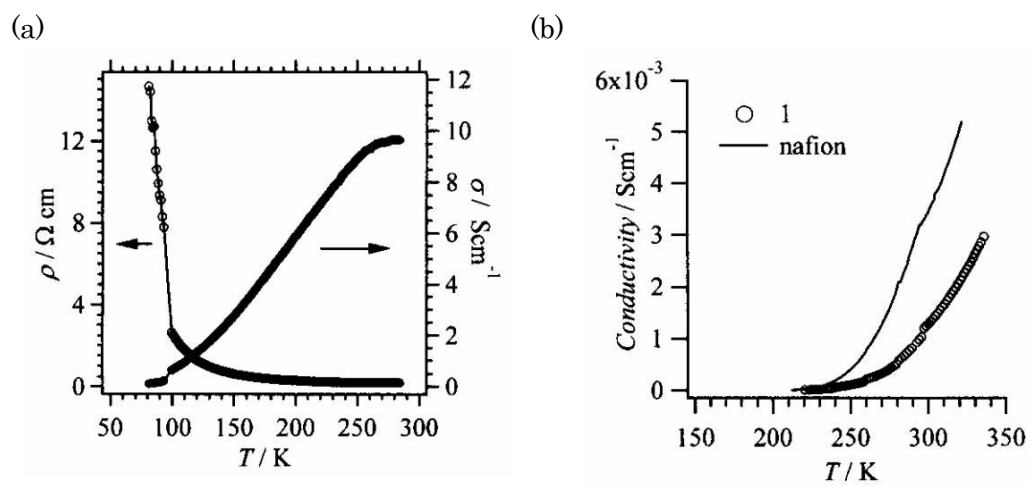


図 1.16  $(\text{H3BBIM}^+)(\text{TCNQ})(\text{Cl}^-)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$  の(a) 電気伝導性および(b) プロトン伝導性

### 1.3 研究の動機と目的

生体プロセスではプロトン移動と電子伝達が共役する現象が存在し、その機構が明らかにされるなど、詳細な研究がなされている。しかし、機能性をもつ分子性固体中でのプロトン-電子共役系は未開拓の分野であった。その中で堀内らによって報告された有機強誘電体 Phz-H<sub>2</sub>ca は、プロトンの変位が $\pi$ 電子系の分子軌道の分極をもたらすことから、プロトンに 관련된電子物性の先駆的研究として注目を集めた。分子性導体の分野においても、水素結合部位を有する有機伝導体やプロトン伝導性と電気伝導性が共存する機能性物質が作製されたが、プロトン移動と電気伝導性の間に直接的な相関は認められていない。

プロトン移動と電気伝導性の相関により発現が見込まれる物性のひとつに、プロトン移動による伝導性のスイッチングが挙げられる。今、図 1.17 に示したモデルのように、ドナー・アクセプター間に水素結合を有するような錯体を考える。ドナーにプロトンが付加している状態ではドナー性が低下し、電荷移動が抑制されるため絶縁性を示す。しかしプロトン移動が起こると、ドナーはプロトンを放出することでドナー性が増加し、アクセプターはプロトンを受容してアクセプター性が増加する。これによってドナー・アクセプター間に電荷移動が起こり、金属的な伝導性を示すようになると考えられる。また、図 1.18a に示すように、リトルは動的な分極性の色素をペンダントにもつ導電性のポリアセチレン鎖のモデルを用いて室温超伝導の理論を提唱した[12]。正電荷をもつプロトンの移動は分極率の変化を伴うことから、リトルによる室温超伝導のモデルをプロトン-電子系で構築することで、プロトン移動が伝導キャリアとカップルして興味深い物性が発現することが期待される(図 1.18b)。我々はこのような、プロトン移動と伝導性の相関した物性の発現を目指している。

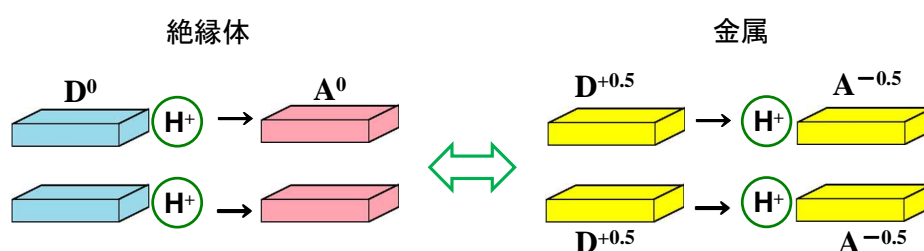


図 1.17 プロトン移動による伝導性のスイッチングのモデル

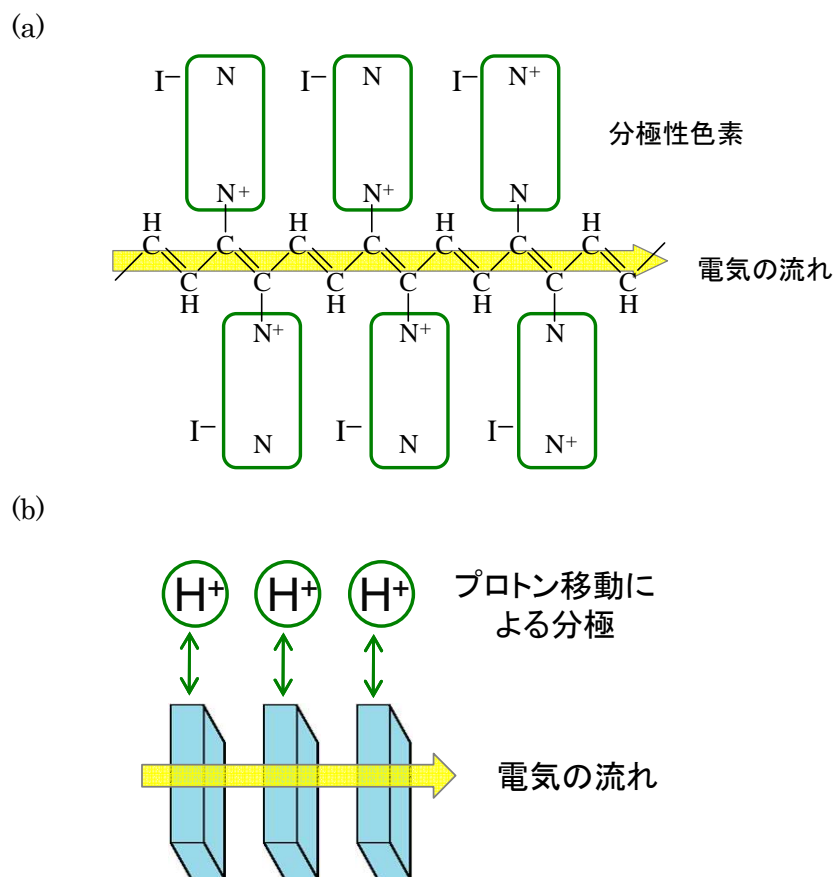


図 1.18 (a)リトルのモデルと(b)プロトン・電子系によるリトルモデル

プロトン移動と伝導性が相関するには、周囲の電子状態の変化と協同してプロトン移動が起こる必要があると考えられるため、プロトン移動が電気伝導パスに隣接して起こるような物質の開発が求められる。そこで本研究では、プロトン受容部位と電子供与部位からなる $\pi$ 電子系分子についてその電子状態を調べるとともに、その分子を固体中に導入することでプロトンと電子が相関した伝導体を作製することを目的とした。

## 参考文献

1. H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168(1954).
2. 季刊化学総説 No.35 「 $\pi$ 電子系有機固体分子設計・電子物性(電荷とスピン)・応用」 (1998).
3. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948(1973).
4. T. J. Kistenmacher et al., *Acta. Cryst.* **B30**, 763(1974).
5. N. Hanasaki et al., *Phys. Rev.* **B62**, 5839(2000).
6. Q. Ye et al., *Inorg. Chem.*, **47**, 772(2008).
7. S. Horiuchi et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421(2009).
8. 斎藤軍治著, 有機電導体の化学—半導体, 金属, 超伝導体, 丸善(2003).
9. 日本物理学会編, 生体とエネルギーの物理, 裳華房(2000).
10. T. Murata et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10837(2007).
11. T. Akutagawa et al., *Chem.-Eur. J.*, **8**, 4402(2002).
12. W. A. Little, *Phys. Rev. A*, **134**, 1416(1964).



## 第2章 実験

### 2.1 合成

#### ・ Py-TTF の合成

Py-TTF は文献[1], [2]に従い図 2.1 のスキームで合成した。TTF を *n*-ブチルリチウムによってリチオ化し、塩化トリブチルスズにより TTF のスズ置換体を合成した。その後パラジウム触媒を用いた 4-ヨードピリジンとの Stille カップリングにより、Py-TTF を得た。

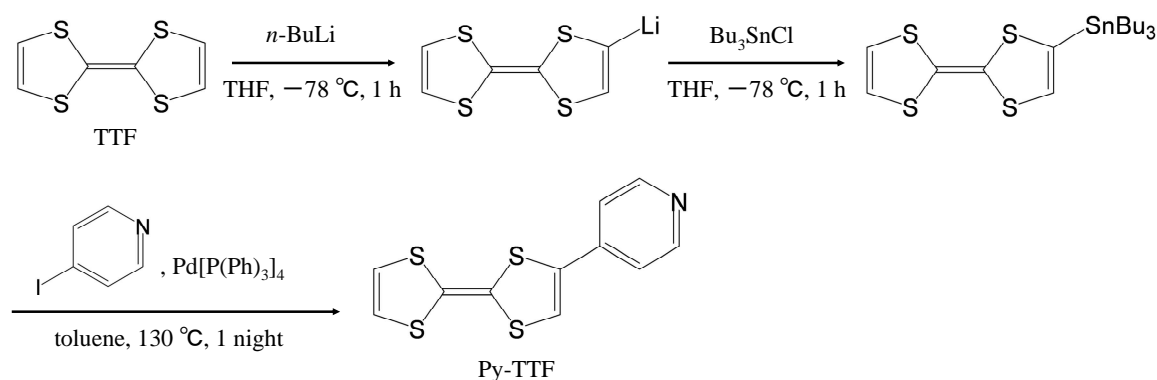


図 2.1 Py-TTF の合成スキーム

#### (試薬)

テトラチアフルバレン(TTF) FW = 204.36 東京化成工業株式会社

1.58 M *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}/\text{hexane}$  FW = 64.05 関東化学株式会社

塩化トリブチルスズ  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{SnCl}$  FW = 325.48 関東化学株式会社

テトラヒドロフラン(脱水)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  FW=72.11 和光純薬工業株式会社

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  FW = 1155.56 東京化成工業株式会社

4-ヨードピリジン *p*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NI}$  FW = 205.00 東京化成工業株式会社

トルエン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  FW=92.14 和光純薬株式会社

クロロホルム  $\text{CHCl}_3$  FW=119.4 和光純薬株式会社

酢酸エチル  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  FW=88.11 和光純薬株式会社

ジクロロメタン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  FW=84.93 和光純薬株式会社

(実験)

100ml の二口フラスコに TTF (3.83 g, 18.7 mmol)を入れ、THF (64 ml)を加えてアセトン・ドライアイスバスで $-78^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (12.6 ml, 19.2 mmol)を 10 分程かけて滴下し、アルゴン雰囲気下で 1 h 攪拌した。塩化トリブチルスズ (8.42 ml, 10 g, 30.7 mmol)の THF 溶液 (25.7 ml)を 10 分程かけて滴下し、1 h 攪拌した。その後室温に戻し、さらに 1 h 攪拌した。エバポレーターで溶媒を除去し、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (1.92 g)と 4-ヨードピリジン (3.83 g, 18.7 mmol)を入れ、トルエン (153.3 ml)を加えて  $130^{\circ}\text{C}$ ・アルゴン雰囲気下で一晩還流した。放冷後エバポレーターでトルエンを除去し、反応混合物をクロロホルムで煮沸して生成物を抽出した。不溶物をろ過により除去し、ろ液をエバポレーターで乾固した。残った固体をジクロロメタンに溶解させ、シリカゲルカラムを用いてジクロロメタンと酢酸エチルの比が 2:1 の混合溶媒で分離精製したところ、オレンジ色の固体 3.14 g (収率は 59.7%)を得た。再結晶溶媒にはアセトニトリルを用いた。単結晶については、生成物のジクロロメタン溶液にヘキサンを加え、溶媒を自然蒸発させることで得た。

・ $(\text{PyH}^+\text{-TTF})(\text{BF}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$ の合成

(試薬)

アセトニトリル  $\text{CH}_3\text{CN}$  FW = 41.05 和光純薬株式会社

54wt% テトラフルオロホウ酸/ジエチルエーテル溶液  $\text{HBF}_4/\text{ether}$  FW = 87.81 シグマアルドリッチジャパン株式会社

ジエチルエーテル  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  FW = 74.12 和光純薬株式会社

(実験)

$\text{Py}\cdot\text{TTF}$  (1 g)をアセトニトリル (300 ml)に懸濁させておき、そこに  $\text{HBF}_4$  のエーテル溶液を過剰量滴下した。エーテル 200 ml を加えて一晩静置したところ、濃紫色ブロック状結晶を得た。吸引ろ過により結晶を回収し、ろ液にエーテル 200 ml を加えさらに一晩静置したところ、再び結晶を得た。これをろ液の色が薄くなるまでくり返し、結晶を回収した。収量は 1.06 g (収率は 76 %)であった。

元素分析 : Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NOS}_4\text{BF}_4$ : C, 34.12; H, 2.60; N, 3.62%

Found: C, 34.05; H, 2.81; N, 3.51%

・  $(\text{Li}^+)(\text{F}_4\text{TCNQ}^{\cdot-})$  の合成

(試薬)

テトラフルオロテトラシアノキノジメタン( $\text{F}_4\text{TCNQ}$ ) FW = 276.15 東京化成工業株式会社

アセトニトリル  $\text{CH}_3\text{CN}$  FW = 41.05 和光純薬株式会社

ヨウ化リチウム  $\text{LiI}$  FW = 133.85 和光純薬株式会社

ジエチルエーテル  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  FW = 74.12 和光純薬株式会社

(実験)

$(\text{Li}^+)(\text{F}_4\text{TCNQ}^{\cdot-})$  は文献[3]に従って合成した。沸騰した  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  (0.4 g, 1.45 mmol) のアセトニトリル溶液 30 ml に、同じく沸騰させたヨウ化リチウム (0.6 g, 4.48 mmol) のアセトニトリル溶液 (2 ml) を加えたところ青色の固体が生じた。放冷したのち吸引ろ過し、洗液が緑色になるまでろ過物をアセトニトリルで洗浄した。その後エーテルで洗浄し、生成物を回収した。収量は 0.33 g (収率は 80 %) であった。

・  $[(\text{Py-TTF})_2^{\cdot+}(\text{H}^+)(\text{F}_4\text{TCNQ}^{\cdot-})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$  の合成

(試薬)

テトラフルオロテトラシアノキノジメタン( $\text{F}_4\text{TCNQ}$ ) FW = 276.15 東京化成工業株式会社

アセトニトリル  $\text{CH}_3\text{CN}$  FW = 41.05 和光純薬株式会社

(実験)

合成した  $\text{LiF}_4\text{TCNQ}$  (5.7 mg, 0.02 mmol) をアセトニトリル (20 ml) に加熱して溶かし、熱時ろ過した後放冷した。ここに  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  (5.5 mg, 0.02 mmol) のアセトニトリル溶液 (15 ml) を加え、軽く振って攪拌した。その後  $(\text{PyH}^+\text{-TTF})(\text{BF}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$  (15.5 mg, 0.04 mmol) のアセトニトリル溶液 (15 ml) を一気に加え攪拌し、一晩静置したところ、紫色の針状結晶 7.3 mg (収率は 16 %) を得た。

元素分析 : Calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{18}\text{N}_{11}\text{S}_8\text{F}_8$ : C, 49.82; H, 1.57; N 13.31%

Found : C, 49.57; H, 1.23; N 12.95%

## 2.2 X線結晶構造解析

結晶データは分子科学研究所のRigaku CMF007 Mercury CCD (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å) を用い298 Kで収集を行った。構造は直接法を用いて解き、最小二乗法で最適化した。このとき水素原子以外は異方性温度因子で最適化を行った。

## 2.3 紫外可視吸収スペクトル測定

吸収スペクトルの測定は日立分光光度計 U-3010 を用いて行った。はじめに 0.1 mM に調整した Py-TTF のアセトニトリル溶液について測定を行った。次に測定後の試料溶液にトルエンスルホン酸を過剰に添加して測定を行い、プロトン化前後での吸収スペクトルを測定した。

## 2.4 酸化還元電位測定

酸化還元電位の測定は Yanaco P1100 を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)法により行った。作用極および対極には白金電極を、参照電極には飽和カロメル電極を用いて、走査速度 100 mV/s で電位を掃引した。測定溶液は 0.1 mol/L 過塩素酸テトラブチルアンモニウム/アセトニトリル溶液に Py-TTF を少量添加し、窒素ガスを 5 分間バブリングすることで調製した。測定後、試料溶液にトルエンスルホン酸を過剰に添加して測定を行い、プロトン化前後での酸化還元電位を測定した。さらに、標準試料としてフェロセンを測定後の溶液に加えて酸化還元電位を測定し、補正を行った。

## 2.5 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定は、堀場製作所性 FT-730 を用いて行った。試料は 20 mg 程度の KBr に少量のサンプルをいれ、メノウ乳鉢ですりつぶし、錠剤成形器でペレット状に成形したものを用いた。

## 2.6 磁化率測定

磁化率の測定はQuantum Design社製 MPMSを用いて行った。磁場1 Tのもとで温度域 2 - 300 K を1 Kmin<sup>-1</sup> で冷却、昇温することで測定した。サンプル封入しない状態で測定したものをバックグラウンドとして差し引くことで、サンプル本来の磁化を測定した。また、Py-TTFおよびF4TCNQについても測定を行い、反磁性補正をした。

## 2.7 熱分析

熱重量分析は、マックサイエンス社製示差熱熱重量同時測定装置TG/DTA2000により行った。昇温は10 K/minで行い、300 °Cまで上昇させ10分間保持したのち放冷した。

## 2.8 電気伝導度測定

電気抵抗率測定は交流四端子法により行った。リード線には金線( $15\text{ }\mu\text{m}\phi$ )を用い、カーボンペーストで結晶に接着させた。室温以下での温度依存性はヘリウム用ベッセルへの吊り下げにより測定した。モーターにより一定の速度で降下・上昇させ、 $170\text{--}300\text{ K}$ の間で冷却・昇温した。また、室温以上における温度依存性はオープンで加熱することにより測定し、 $300\text{--}400\text{ K}$ の間で昇温・冷却した。

## 2.9 圧力下での電気伝導度測定

電気抵抗率の圧力依存性の測定は、静水圧下直流擬似四端子法で行った。圧力セルおよびプラグの構造の概略図を下に示す。カーボンペーストで金線( $15\text{ }\mu\text{m}\phi$ )を結晶に接着し、リード線を H 型基板上の銅電極に Ag ペースト DOTITE(D-753)を用いて接着した。プラグをテフロンチューブに挿入し、テフロンチューブ内を圧力媒体(Daphne7373)で満たした後、圧力セルに入れて上下をナットで固定した。加圧は油圧機によって行い、抵抗値は KEITHLEY 2612 SYSTEM Source Meter によりモニターした。また、温度依存性については Quantum Design 社製 PPMS(Physical Properties Measurement System)により測定した。なお圧力下での実験は共同研究者である四竈格久氏の協力の下行った。

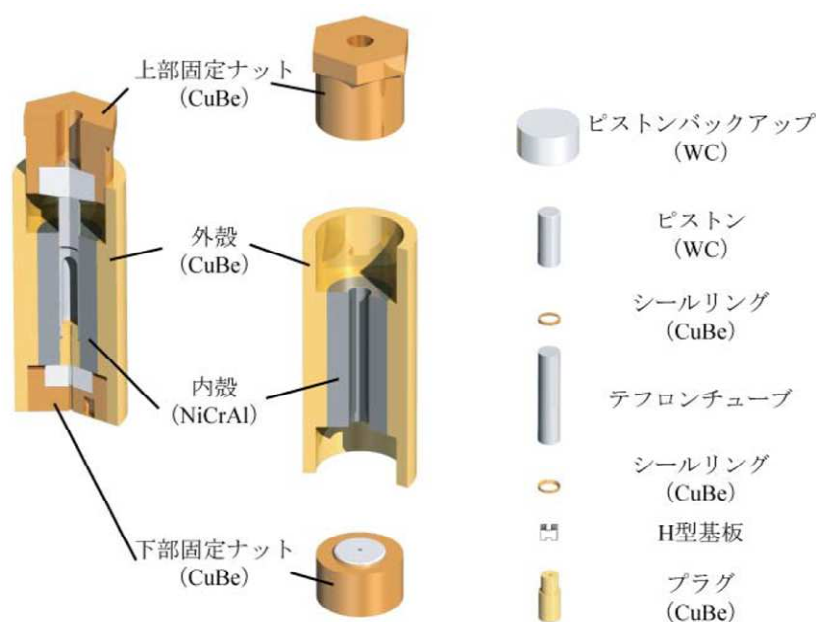


図 2.2 圧力セルの構造

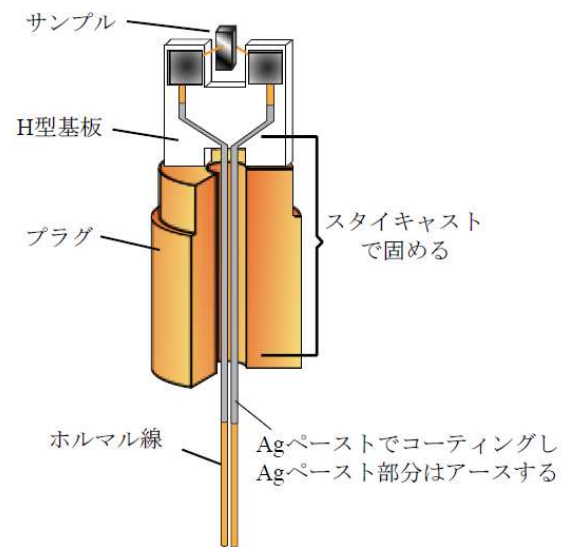


図 2.3 プラグの構造

## 参考文献

1. L. Wang, B. Zhang, J. Zhang, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860(2006).
2. M. Iyoda et. al., *J. Solid State Chem.*, **168**, 597(2002).
3. L. R. Melby et., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374(1962).

## 第 3 章

### 3.1 プロトン受容性電子ドナーPy-TTF の電子状態

#### 3.1.1 分子設計

我々が注目した分子は、ピリジル基を有するテトラチアフルバレン誘導体 Py-TTF である[1]。図 3.1 に、Py-TTF におけるプロトンと電子の移動を示した。ピリジル基は窒素原子に由来する電子求引性とプロトン受容性(酸解離定数  $pK_a = 5.67$ )を兼ね備えている。Py-TTF は置換基であるピリジル基が TTF に直結した構造をもつため、TTF とピリジル基は $\pi$ 共役系を形成していると考えられる。したがってピリジル基がプロトンを受け取ることで電子求引性が変化した際、置換基の効果によって TTF の $\pi$ 電子系が変化することが見込まれる。

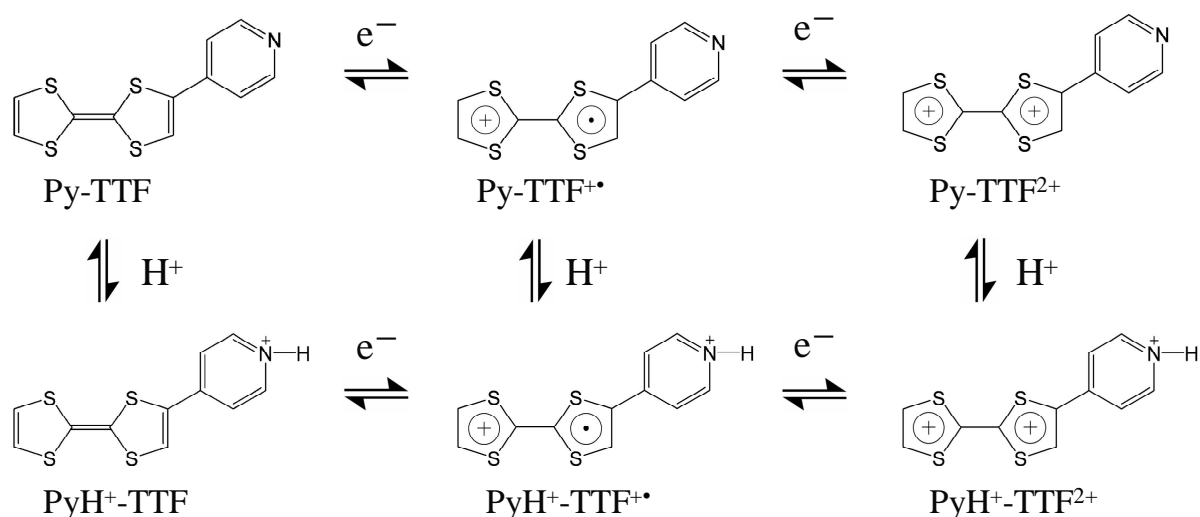


図 3.1 Py-TTF におけるプロトンと電子の移動

プロトン移動が電気伝導性に寄与するためには、プロトン移動による電子状態変化が不可欠である。まず、Py-TTF 分子の電子状態が、プロトン化によって変化することを確認するため、プロトン化の前後における分子構造、可視紫外吸収スペクトル、酸化還元電位、分子軌道について比較を行った。



### 3.1.2 分子構造

図 3.2 のスキームのように、TTF 分子は電子を 1 つ放出することでカチオンラジカルになり、さらにもう 1 つ電子を放出することでジカチオンになる。この際、分子の結合長は、TTF 分子のもつ電荷に応じた値を示すため、結合長から TTF 分子のもつ電荷を知ることができる[2]。特に TTF の中央の C=C 二重結合は、他の結合長に比べ、TTF 分子のもつ電荷に対して大きく変化することが知られており、電荷を見積もる際によく用いられる。また、TTF 分子は中性の状態においては屈曲した構造をもち、イオン化された状態ではほぼ平面状の構造になることが知られている[3]。そのため、TTF 分子の構造を比較することで分子の電荷に関する情報を得ることができる。

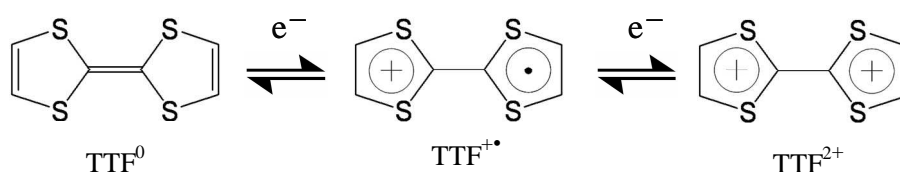


図 3.2 TTF の 2 段階酸化

中性の Py-TTF と Py-TTF を  $\text{HBF}_4$  によってプロトン化した  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の  $\text{BF}_4^-$  塩 ( $\text{PyH}^+\text{-TTF})(\text{BF}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$  を単結晶として得ることに成功し、その結晶構造解析を行った。図 3.3a, b に Py-TTF と  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の分子構造をそれぞれ示す。Py-TTF の TTF 部分は屈曲した構造を持っているが、 $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の TTF 部分はほぼ平面状の分子構造を持っていた。一方、Py-TTF および  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  における中央の C=C の結合長はそれぞれ 1.344(9) Å, 1.333(9) Å であり、TTF では 1.349(3) Å であることから[4]、TTF 部分はプロトン化の前後でどちらも中性の状態にあるといえる。

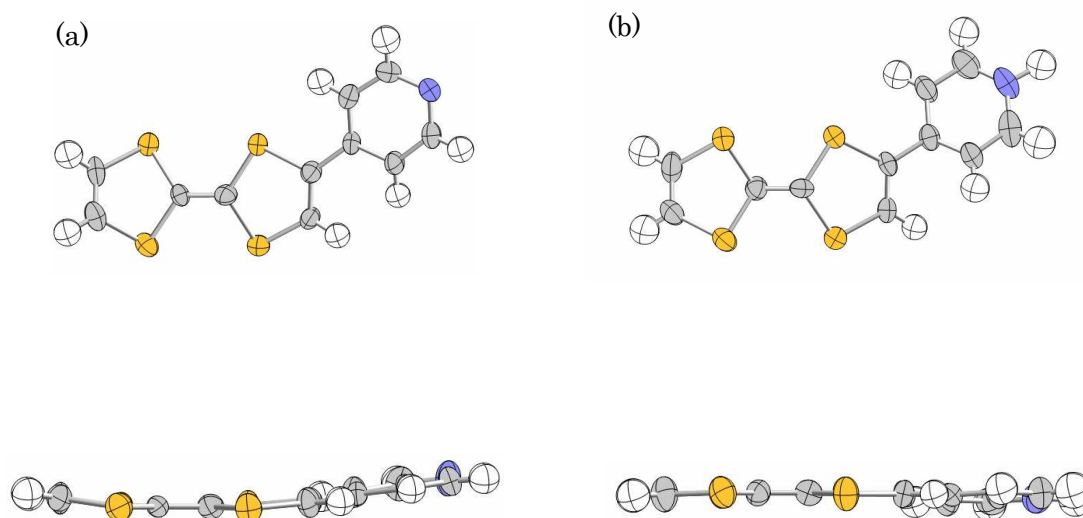


図 3.3 (a)Py-TTF および(b)PyH<sup>+</sup>-TTF の分子構造

### 3.1.3 可視紫外吸収スペクトル

次に Py-TTF と  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の可視紫外吸収スペクトルの測定を行った (図 3.4)。プロトン化の前のスペクトルでは、428 nm に吸収ピークが観測された。一方、プロトン化の後のスペクトルではこの吸収は消失し、573 nm に新たな吸収ピークが観測された。スペーサーを挟んだピリジル基を持つ TTF 誘導体や Py-TTF 誘導体のジメチルチオ体 DMT-TTF-Py では、HOMO は TTF 部分に、LUMO はピリジル基上に主に存在しているため、これらの吸収は分子内電荷移動によるものと帰属されている。さらに、プロトン化によってこれらの吸収ピークの長波長シフトが観測されたことが報告されている[5,6]。このことから、Py-TTF においても同様の現象が起きていることが示唆される。また、350 nm 以下のピークについては、TTF 部分における局所遷移であると考えられる[5]。

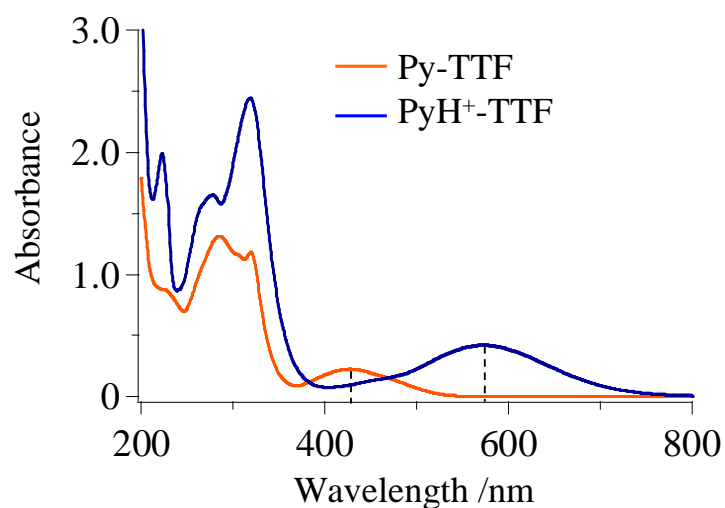


図 3.4 Py-TTF および  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の吸収スペクトル

### 3.1.4 分子軌道計算

Py-TTF および PyH<sup>+</sup>-TTF のフロンティア軌道の形状およびそのエネルギー準位を、PM3 法による分子軌道計算により求めた。図 3.5 に Py-TTF および PyH<sup>+</sup>-TTF の HOMO, LUMO を示す。Py-TTF および PyH<sup>+</sup>-TTF のいずれの場合においても、HOMO の軌道は TTF 部分にあり、LUMO の軌道は置換基上にあることがわかった。これによって、Py-TTF および PyH<sup>+</sup>-TTF で観測された吸収ピークが、分子内電荷移動によるものであることが明らかになった。さらに、プロトン化の前後では分子軌道の形状に変化が認められた。若干ではあるが、HOMO はプロトン化によってピリジル基側に偏り、LUMO はプロトン化によって窒素原子方向に伸びている。これにより、Py-TTF の $\pi$ 電子軌道がプロトン化によって変形することがわかった。

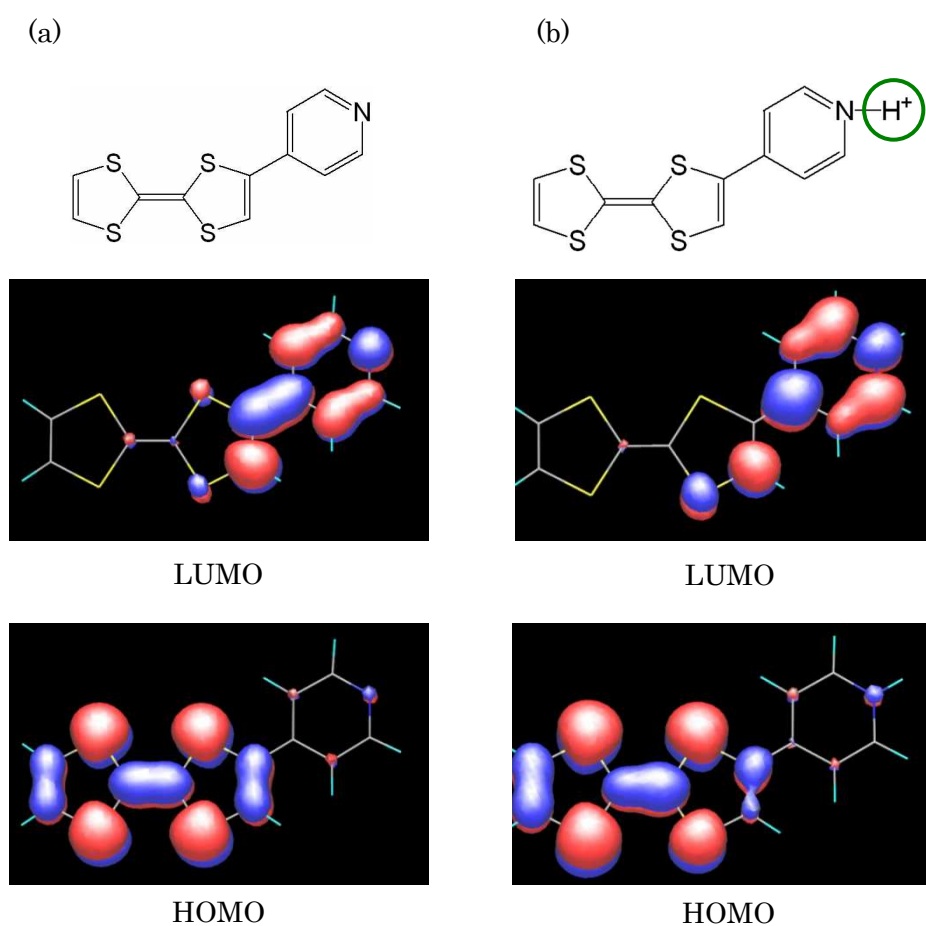


図 3.5 PM3 法により計算した(a)Py-TTF および(b)PyH<sup>+</sup>-TTF の分子軌道

図 3.6 は Py-TTF および PyH<sup>+</sup>-TTF の分子軌道のエネルギー準位図である。プロトン化によって LUMO のエネルギーが低下しており、ピリジル基がプロトン化されたことで、分子のアクセプター性が増加している。また、HOMO についてもエネルギーの低下が見られるが、これはプロトン化により置換基の電子求引性が増加したためであると考えられる。HOMO の低下に対して LUMO の低下が大きいため、HOMO-LUMO 間のエネルギー差はプロトン化によって 7.006 eV から 4.622 eV に変化し、2.384 eV 減少している。吸収スペクトル測定では、プロトン化によって分子内電荷移動の吸収波長が長波長シフトしたが、これは HOMO-LUMO 間のエネルギー差がプロトン化によって小さくなったことを意味しており、分子軌道計算の結果と等しい傾向にあった。

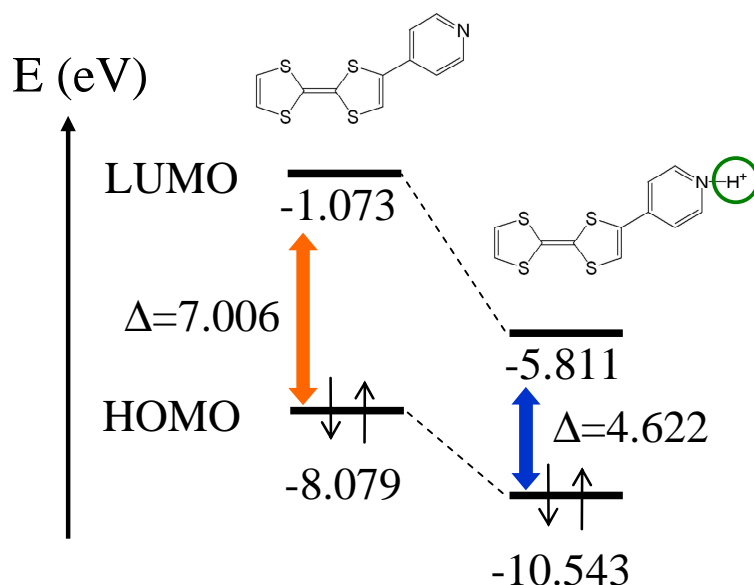


図 3.6 PM3 法により計算した分子軌道のエネルギー準位図

### 3.1.5 酸化還元電位測定

CV 法により酸化還元電位を測定することで、分子のドナー性を知ることができる。そこでプロトン化前後での Py-TTF について、CV 測定を行った。プロトン化は試料溶液中にトルエンスルホン酸(TsOH)を添加することで行った。図 3.7 にその結果を示す。Py-TTF の CV において、電位の異なる 2 種類の酸化ピークおよびそれに対応した 2 種類の還元ピークが観測された。低電位側の酸化ピークは TTF 部分の第一酸化( $\text{TTF} \rightarrow \text{TTF}^{+\cdot} + e^-$ )に、高電位側の酸化ピークは TTF 部分の第二酸化( $\text{TTF}^{+\cdot} \rightarrow \text{TTF}^{2+} + e^-$ )に対応していると考えられる。プロトン化後の CV でも、プロトン化前と同様に、TTF の二段階酸化を示す電位の異なる 2 種類の酸化ピークおよびそれに対応した 2 種類の還元ピークが観測された。Py-TTF のプロトン化前後での第一酸化還元電位  $E_{1/2}(1)$  および第二酸化還元電位  $E_{1/2}(2)$  は下の表 1 に示すようになった。プロトン化の前後で比較して、 $E_{1/2}(1)$  は 60 mV 増加していた。酸化電位が大きいほど分子は酸化されにくく、ドナー性が低いことを意味することから、プロトン化によって Py-TTF のドナー性が低下することがわかった。また、 $E_{1/2}(2)$  についても、50 mV 増加していた。これはカチオンラジカル状態にある Py-TTF が、溶液中でプロトン化されたためであると考えられる。

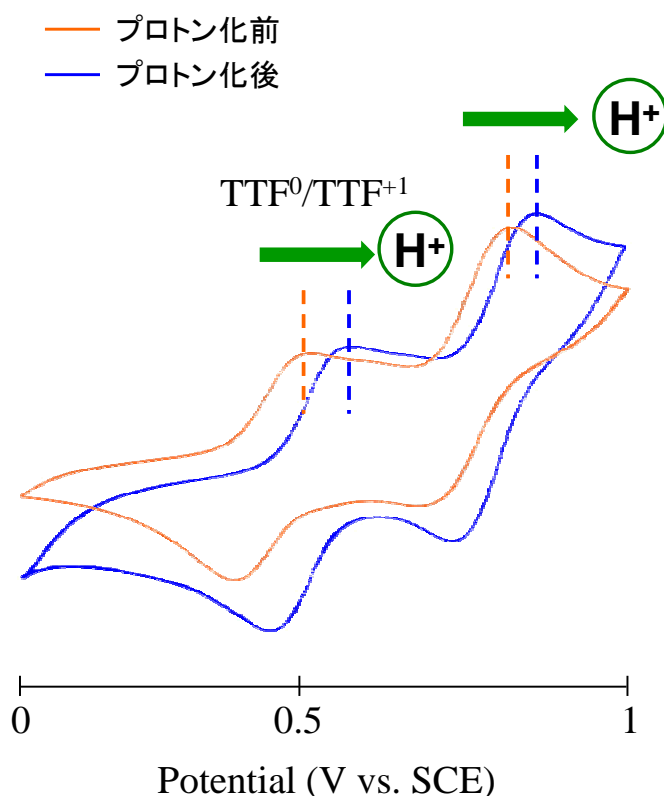


図 3.7 プロトン化前後での Py-TTF のサイクリックボルタモグラム

表 1 プロトン化前後での Py-TTF の酸化還元電位 (vs. SCE)

	$E_{1/2}(1)$	$E_{1/2}(2)$
Py-TTF	+0.44	+0.76
Py-TTF+TsOH	+0.50	+0.81

### 3.1.6 まとめ

プロトン受容性を有する電子供与体 Py-TTF およびそのプロトン付加体である  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  について、分子構造、吸収スペクトル、酸化還元電位、分子軌道を調べることで、その電子状態について明らかにした。これまでの実験の結果を図 3.8 にまとめた。

分子構造の比較から、Py-TTF は屈曲した分子構造を、 $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  はほぼ平面状の分子構造をそれぞれもち、プロトン化によって $\pi$ 共役系が広がることが示唆された。Py-TTF の色は分子内電荷移動によるものであり、吸収スペクトルにおいてプロトン化によって橙色から青色への変化に対応した吸収波長の長波長シフトが見られ、分子軌道計算の結果 HOMO-LUMO 間のエネルギー差がプロトン化によって減少することに対応していた。一方、Py-TTF はプロトン化によって第一酸化電位が増大し、ドナー性が低下することがわかった。第二酸化電位も増加したことから、溶液中においてプロトン化された Py-TTF のカチオンラジカル  $\text{PyH}^+\text{-TTF}^{+\bullet}$  の存在が示唆された。これらの結果から、Py-TTF はプロトン化によって電子状態の変化を誘起することが可能であること、さらに  $\text{PyH}^+\text{-TTF}^{+\bullet}$  を構成成分とする伝導体の開発が可能であることを示すことができた。

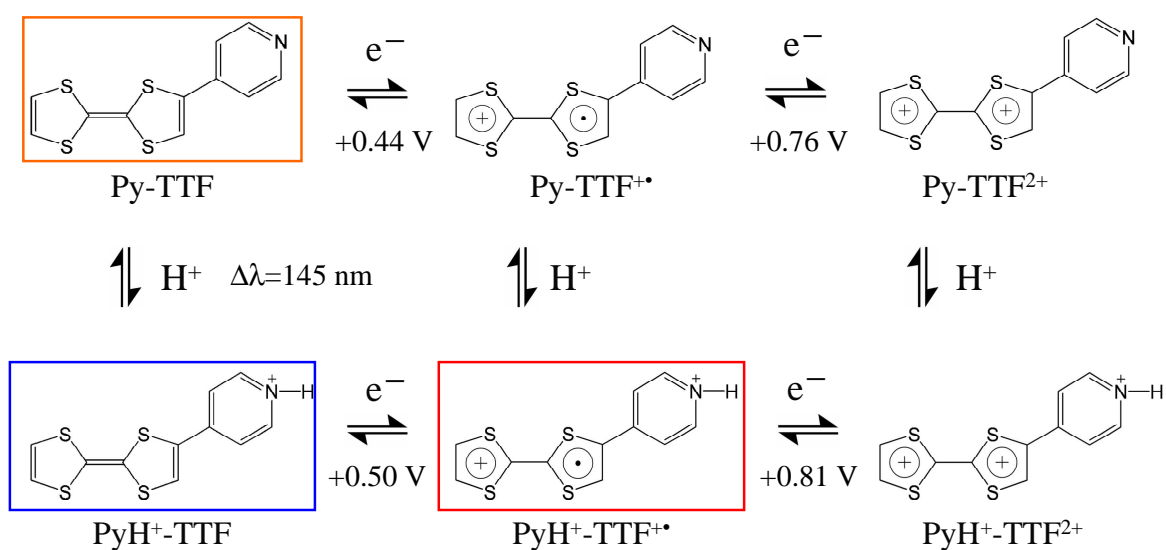


図 3.8 Py-TTF のプロトン化による電子状態変化

## 3.2 プロトン性電荷移動錯体の構造と物性

3.1 で述べたように、Py-TTF はプロトン化によって電子状態が変化し、プロトン化されたまま酸化されることが示唆された。そこで、 $\text{PyH}^+\cdot\text{TTF}$  を含む伝導性錯体を得ることを目的として、 $\text{PyH}^+\cdot\text{TTF}$  の化学酸化を試みた。 $\text{Py-TTF}$  を  $\text{HBF}_4$  でプロトン化することで得た  $(\text{PyH}^+\cdot\text{TTF})\cdot(\text{BF}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$  を電子受容体である TCNQ と反応させたところ、 $\text{PyH}^+\cdot\text{TTF}$  は酸化されず電荷移動錯体を得ることはできなかった。そこでさらに強いアクセプター性をもつ電子受容体である  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  によって化学酸化を試みたところ、伝導性を有する  $\text{Py-TTF}$  の  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の紫色針状結晶が得られた。この錯体について X 線結晶構造解析、常圧および圧力下での電気伝導度測定、熱分析、磁化率測定を行ったので報告する。

### 3.2.1 構造

X 線結晶構造解析により得られた  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の結晶構造を図 3.9 に、結晶学データ表 2 に示す。 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体は、結晶学的に独立な 2 つのドナー分子 (A, B)、2 つのアクセプター分子 (C, D)、そして 1 つの溶媒分子(アセトニトリル)から構成されていることがわかった。ドナー分子、アクセプター分子はそれぞれが  $b$  軸方向にカラムを形成しており、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体は分離積層型の構造を持っている。

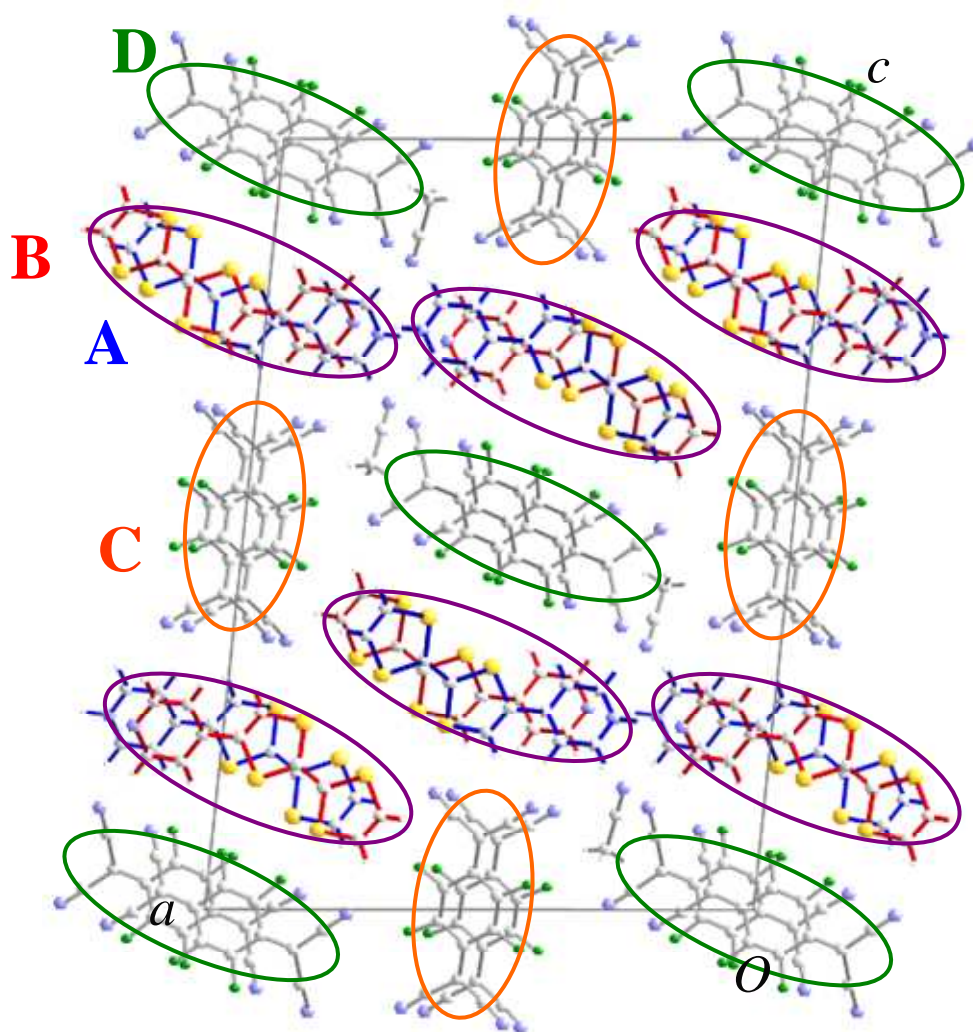


図 3.9 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の結晶構造

表 2 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の室温における結晶学的データ

Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
$a / \text{\AA}$	22.004(6)
$b / \text{\AA}$	6.9959(16)
$c / \text{\AA}$	31.109(7)
$\alpha / \text{deg}$	90.000
$\beta / \text{deg}$	95.823(4)
$\gamma / \text{deg}$	90.000
$V / \text{\AA}^3$	4764.1(20)
Z value	4
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.1315
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0649
$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.2032
GOF	1.064



### 3.2.1.1 アクセプターの配列

アクセプターCの分子の重なりと配列の様子を図 3.10 に示す。アクセプターCは *b* 軸方向に積層してカラムを形成しており、その面間隔は一様ではなく、3.38 Å, 3.22 Å で交互に積層していた。炭素原子 2 つのファンデルワールス半径の和は 3.40 Å であり、面間隔はこれよりも小さい値をもつ。したがってアクセプター分子間には強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用がはたらいており、そのため、アクセプターCは強くダイマー化していると考えられる。

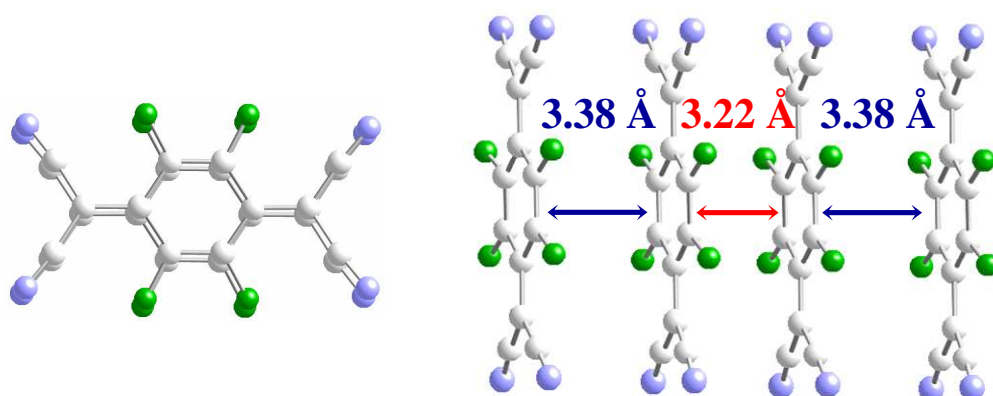


図 3.10 アクセプターCの重なりと分子配列

一方、アクセプターDは、アクセプターC同様 *b* 軸方向にカラムを形成しているが、面間隔は 3.487 Å, 3.489 Å で交互になっており、ほぼ一様なカラムを形成していた (図 3.11)。この値は炭素原子のファンデルワールス半径の和(3.40 Å)よりも長いことから、アクセプターDの分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用はアクセプターCに比べて弱いと考えられる。TCNQ系分子が一様なカラムを形成する系においては、アニオンラジカルに由来する磁性が観測された報告があり、アクセプターDにおいても磁性を有することが予測される[7]。

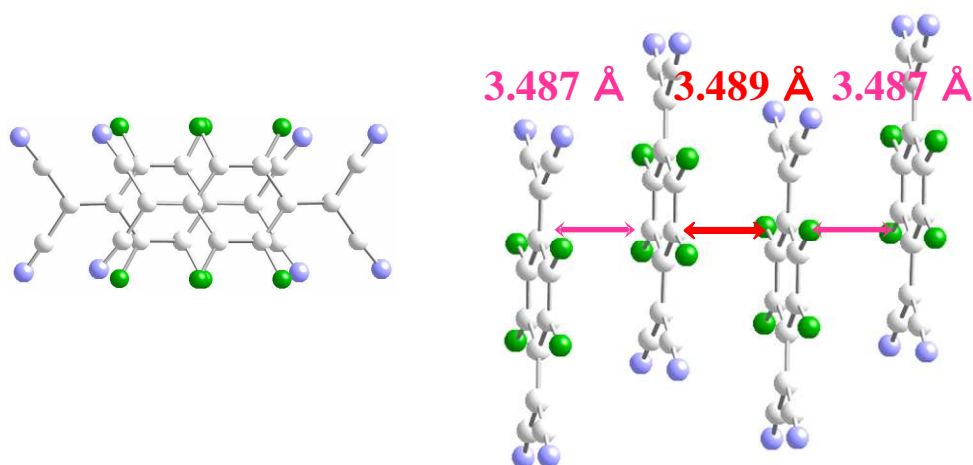


図 3.11 アクセプターDの重なりと分子配列

### 3.2.1.2 ドナーの配列

ドナーの  $b$  軸方向の配列と重なりの様子を図 3.12 に示す。ドナーの面間隔は  $3.49\text{ \AA}$ ,  $3.51\text{ \AA}$  で交互になっていることから、ドナーは弱くダイマー化していると考えられる。硫黄原子 2 つのファンデルワールス半径の和は  $3.60\text{ \AA}$  であることを考慮すると、隣接したドナー分子間に  $\pi$ - $\pi$  相互作用があると考えられる[8]。ドナー A, B は、分子の長軸方向にずれて重なっているため、ラダー状のカラムが形成されている。また、ドナー A, B はいずれの分子も平面状の構造を持っていることがわかった。前述のように、中性の Py-TTF 分子は屈曲した構造を持っていたが、プロトン化によって分子の平面性が向上した。このことから、ドナー A, B にはプロトンが付加しているか、もしくは TTF 部分がイオン性になっているかのどちらかの状態にあると考えられる。

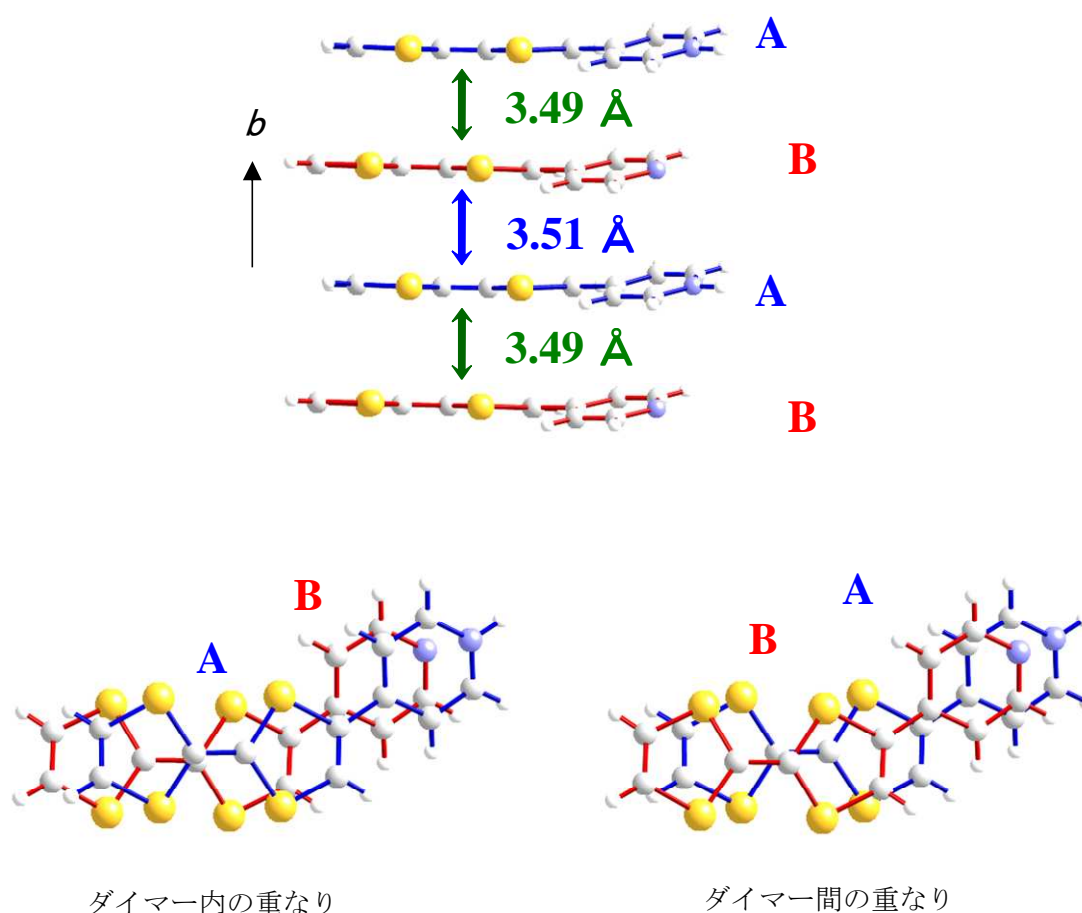


図 3.12 ドナーの  $b$  軸方向の配列と重なり

### 3.2.1.3 カラム間の相互作用

ドナーカラムは、アクセプターC, Dのカラムおよび別のドナーカラムに囲まれている(図 3.13)。ドナーカラム間の硫黄原子間距離は、3.737(16) Å, 3.827(15) Åであり、カラム間に弱い S-S 相互作用があると考えられる。ドナーカラムの硫黄原子とアクセプターCのカラムの窒素原子との距離は、最も近いところで 3.204(4) Åであった。硫黄原子と窒素原子のファンデルワールス半径の和は 3.35 Åであるから、S-N 間に相互作用があるといえる[8]。また、ドナーカラムの硫黄原子とアクセプターDのカラムのフッ素原子との距離は 3.038(3) Å, 3.212(2) Åであった。硫黄原子とフッ素原子のファンデルワールス半径の和が 3.27 Åであることを考えると、強い S-F 接触があると考えられる[8]。

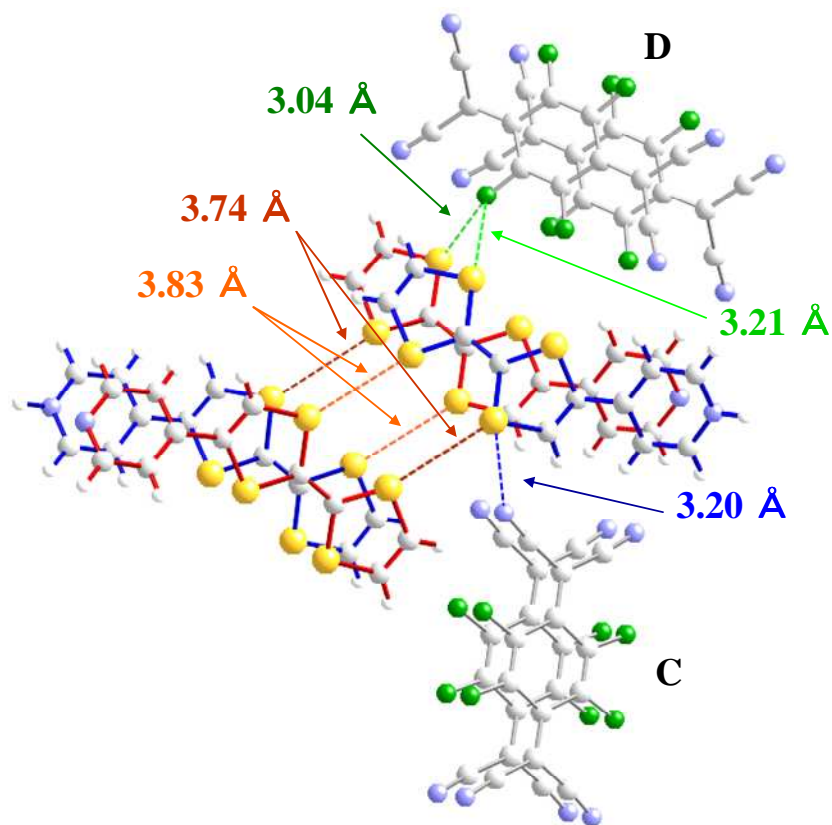


図 3.13 ドナーカラムと他カラムとの相互作用

#### 3.2.1.4 ドナー間の水素結合

図 3.14 に示すように、ドナーA, B のピリジル基は、互いに向かい合うようにして  $a$  軸方向に配列している。ドナーA, B 間の窒素原子間距離は  $2.770(4)$  Åであったが、これは窒素原子 2 つのファンデルワールス半径の和 ( $3.10$  Å) よりも短い[8]。したがって、ドナーA, B は  $\text{N-H}^+ \cdots \text{N}$  型の水素結合を形成していると考えられる。これはドナーA, B 間に 1 個のプロトンが存在することを示唆している。さらに、X 線結晶構造解析では、ドナーA のピリジル基の近傍に水素原子に由来すると考えられるピークが観測されており、N-H 距離は  $1.105$  Åであったことから、ドナーA のピリジル基にはプロトンが付加しているものと考えられる。

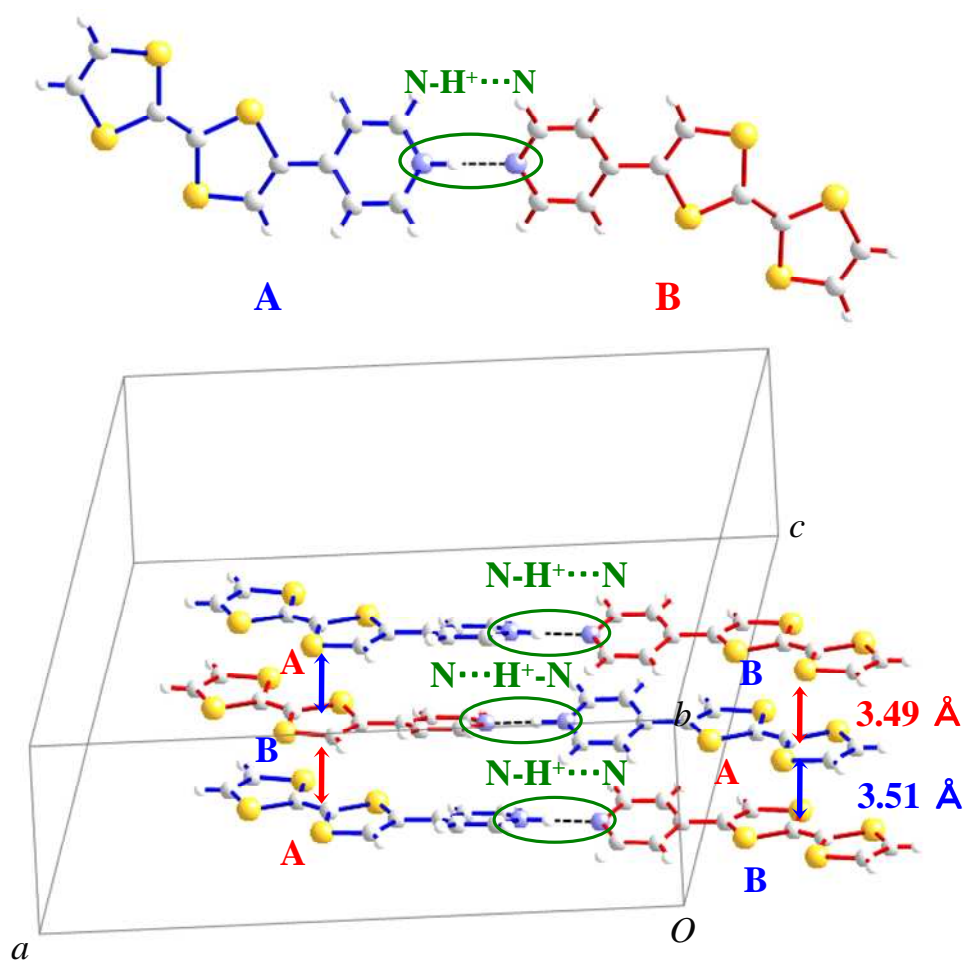


図 3.14 ドナーの配列と水素結合

### 3.2.1.5 ドナー・アクセプターの電荷

以上のように、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体は *b* 軸方向に  $\pi$ - $\pi$  相互作用、*a* 軸方向に水素結合、*c* 軸方向に S-F 接触および S-N 接触があることがわかり、三次元的な分子間相互作用を持つ構造であることが明らかになった。次に、ドナーおよびアクセプターの電荷に関する情報を得るために、ドナーおよびアクセプター分子の結合長を比較した。

#### アクセプターの電荷

F<sub>4</sub>TCNQ 分子は強いアクセプターとしてはたらく。F<sub>4</sub>TCNQ は 2 段階で還元され、電子を 1 つ受け取ることと 1 価のアニオンラジカルになり、もう 1 つ電子を受け取ると 2 価のジアニオンになる。図 3.15 にそのスキームを示した。

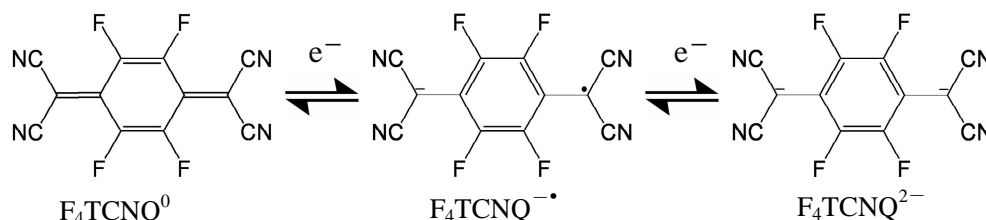
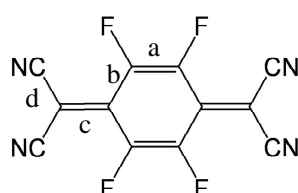


図 3.15 F<sub>4</sub>TCNQ の 2 段階還元

F<sub>4</sub>TCNQ など TCNQ 系のアクセプターは、還元されることで分子の構造が変化し、その結合長が変化することが知られている[9, 10]。したがって結合長を比較することで、アクセプターのもつ電荷を見積もることができる。アクセプター C, D 分子の主な結合長を表 3 に示した。アクセプター C, D の結合長は、F<sub>4</sub>TCNQ のアニオンラジカル塩と近い値をもつことがわかる。したがってアクセプター C, D の電荷は -1 であることがわかった。

表 3 アクセプター分子の結合長の比較

	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>d</i> / Å	価数
F <sub>4</sub> TCNQ <sup>[11]</sup>	1.334	1.436	1.372	1.435	0
アクセプター C	1.361(5)	1.409(5)	1.405(5)	1.424(7)	-1
アクセプター D	1.350(6)	1.417(5)	1.409(6)	1.412(7)	-1
TBA•F <sub>4</sub> TCNQ <sup>-•</sup> <sup>[12]</sup>	1.357	1.415	1.418	1.425	-1



TCNQ およびその誘導体はシアノ基を有するため、CN 伸縮振動に由来するピークが IR スペクトルで観測される。この CN 伸縮振動モードは TCNQ のもつ電荷によって変化するため、TCNQ のもつ電荷を調べる事が可能である[13]。そこで F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の電荷に関する情報を得るために、IR スペクトルを測定した (図 3.16)。0 価の F<sub>4</sub>TCNQ で観測された 2225 cm<sup>-1</sup> のピークは CN 伸縮振動の *b*<sub>1u</sub> ν<sub>18</sub> モードに、2213 cm<sup>-1</sup> のピークは *b*<sub>2u</sub> ν<sub>32</sub> モードに帰属される[14]。1 価のアニオンラジカルである LiF<sub>4</sub>TCNQ では、*b*<sub>1u</sub> ν<sub>18</sub> モードに由来するピークは 2213 cm<sup>-1</sup> に、*b*<sub>2u</sub> ν<sub>32</sub> モードに由来するピークは 2198 cm<sup>-1</sup> に現れ、いずれも低波数側にシフトしている[14]。F<sub>4</sub>TCNQ 錯体では 2194 cm<sup>-1</sup> および 2171 cm<sup>-1</sup> にピークが観測された。ドナー分子を含む F<sub>4</sub>TCNQ のアニオンラジカル塩である TMPD・F<sub>4</sub>TCNQ においても同様のピークが観測されていることから、これらのピークはそれぞれ *b*<sub>1u</sub> ν<sub>18</sub> モードと *b*<sub>2u</sub> ν<sub>32</sub> モードに対応すると考えられる[15]。したがって F<sub>4</sub>TCNQ 錯体中の F<sub>4</sub>TCNQ 分子(アクセプターC, D)は 1 価のアニオンラジカルとして存在すると考えられる。以上のように、結合長、IR スペクトルの結果から、アクセプター分子はいずれも -1 価のアニオンラジカルであることが明らかになった。

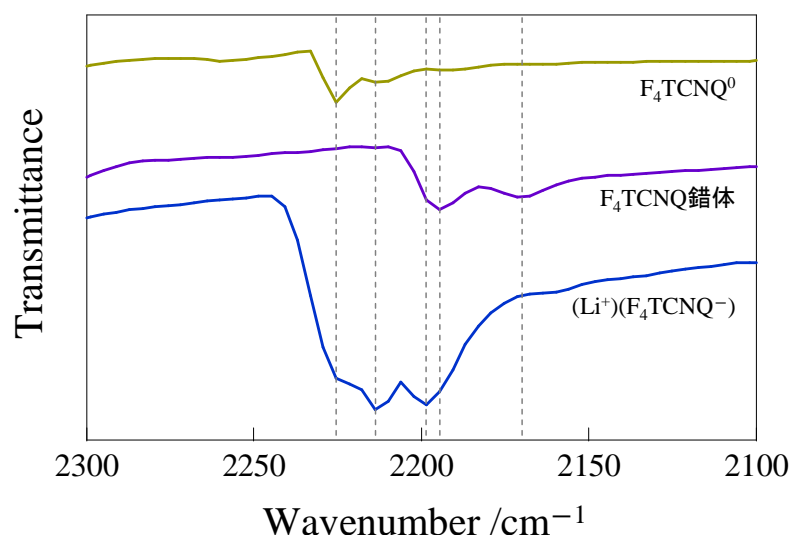


図 3.16 F<sub>4</sub>TCNQ, LiF<sub>4</sub>TCNQ および F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の IR スペクトル(KBr)

## ドナーの電荷

表 4 に、Py-TTF およびその塩、さらに比較対象として TTF のカチオンラジカル塩[3]の結合長をまとめた。ドナーA, B における TTF の中央の C=C 二重結合の結合長（表中の a）を、中性の Py-TTF および TTF のカチオンラジカル塩とで比較した。ドナーA では  $a = 1.367 \text{ \AA}$  であり、中性よりも  $0.023 \text{ \AA}$  長く、カチオンラジカルよりも  $0.026 \text{ \AA}$  短くなっていたため、ドナーA は部分酸化状態にあると考えられる。ドナーB では  $a = 1.375 \text{ \AA}$  で、中性よりも  $0.031 \text{ \AA}$  長く、カチオンラジカルよりも  $0.018 \text{ \AA}$  短かった。そのためドナーB もドナーA 同様部分酸化状態にあると考えられる。ドナーA とドナーB とで比較すると、a の値はドナーB の方が  $0.008 \text{ \AA}$  大きくなっており、ドナーB の方がドナーA よりも電荷移動量が大きいことが示唆された。また、Guionneau らによって提出された式を用いて、分子の結合長から TTF 分子のもつ価数を見積もった[2]。その結果を表 5 に示す。ドナーA の Q の値は+0.63, ドナーB では+0.87 となった。F<sub>4</sub>TCNQ 錯体は Py-TTF 2 分子、プロトン、F<sub>4</sub>TCNQ 2 分子、およびアセトニトリルによって構成されており、アクセプターの電荷は正味で-2、プロトンの電荷は+1 であることから、ドナーは 2 分子で+1 の電荷をもつと考えるのが妥当である。そこで、算出したドナーの Q の値の比から、ドナーA, B の価数の和が+1 になるようにそれぞれのドナー分子の価数を見積もったところ、ドナーA では+0.4, ドナーB では+0.6 となった。また、ドナーA, B の Q 値から中性の Py-TTF の Q 値(+0.21)を差し引くと、ドナーA は+0.42, ドナーB では+0.66 となり、これは比例配分した値とよく一致している。従って、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体では電荷秩序状態にある。

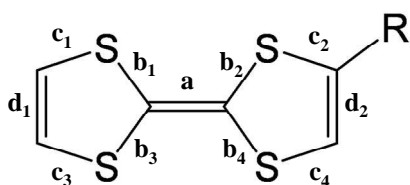
ドナーA とドナーB で電荷移動量が異なる理由を考察した。一般に電荷秩序状態とは、サイト間トランスファーエネルギーに対し、サイト間のクーロン反発エネルギーが大きく、各サイトに電荷密度の疎密が三次元的に規則正しく配列した状態である。ドナーは 1 次元のカラムを形成しており、隣接したドナー分子との間にクーロン反発を生じ、カラム内の電荷不均化に寄与していると考えられる。しかし、この一次元カラム内の電荷不均化の効果のみでは電荷秩序状態になることはない。ドナーA のピリジル基にはプロトンが付加していることが構造から示唆されており、カチオン性の TTF 部分とプロトンの間に分子内クーロン反発の存在、さらに、プロトン化によるドナーA の HOMO エネルギーの上昇がこの一次元カラム内の電荷不均化状態から電荷秩序状態へのドライビングフォースとなっていると考えられる。従って、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体はプロトン誘起の電荷秩序と呼ぶべき状態にあると考えられる。したがって F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の組成は、 $(\text{Py-TTF})_2^{2+}(\text{H}^+)(\text{F}_4\text{TCNQ}^-)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  であると考えられる。

表 4 ドナー分子の結合長の比較

	$a/\text{\AA}$	$b_1/\text{\AA}, b_2/\text{\AA}$ $b_3/\text{\AA}, b_4/\text{\AA}$	$c_1/\text{\AA}, c_2/\text{\AA}$ $c_3/\text{\AA}, c_4/\text{\AA}$	$d_1/\text{\AA}$ $d_2/\text{\AA}$
Py-TTF <sup>0</sup>	1.344(9)	1.762(7), 1.755(7) 1.756(6), 1.766(7)	1.739(7), 1.776(7) 1.740(8), 1.723(6)	1.316(12), 1.357(10)
(PyH <sup>+</sup> -TTF)(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)	1.333(9)	1.741(7), 1.776(6) 1.767(7), 1.760(7)	1.724(7), 1.757(7) 1.731(8), 1.719(6)	1.322(13), 1.349(10)
ドナーA	1.367(4)	1.741(3), 1.738(3) 1.746(3), 1.751(3)	1.722(4), 1.749(3) 1.740(4), 1.712(4)	1.338(7), 1.344(5)
ドナーB	1.375(4)	1.716(3), 1.731(3) 1.725(4), 1.725(3)	1.709(5), 1.745(3) 1.717(4), 1.712(4)	1.329(7), 1.334(5)
TTF <sup>++</sup> ·Br <sup>[3]</sup>	1.393	1.720	1.724	1.332

表 5 ドナー分子の価数の見積もり

	$a/\text{\AA}$	$\delta$	Q	価数
Py-TTF	1.344(9)	0.82	0.20	0
(PyH <sup>+</sup> -TTF)(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)	1.333(9)	0.83	0.17	0
ドナーA	1.367(4)	0.77	0.63	+0.4
ドナーB	1.375(4)	0.73	0.87	+0.6
TTF <sup>++</sup> ·Br	1.393	0.73	0.91	+1



$$\text{電荷 } Q = 6.347 - 7.463\delta$$

$$\delta = (b+c) - (a+d)$$



### 3.2.2 熱分析

F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の TG/DTA 曲線を図 3.17 に示す。100 °C 付近から徐々に TG が減少し、226 °C において重量が元の 3.6% にまで減少した。これは F<sub>4</sub>TCNQ 錯体に含まれるアセトニトリルの重量に一致する。アセトニトリルの沸点は 82 °C であるが、結晶中で他分子に囲まれているために、高温になるまで脱離が起こらなかったと考えられる。226 °C 以上における重量の減少は、結晶が分解したためであると考えられる。226 °C より低い温度において、DTA 曲線に大きな変化は見られなかったことから、結晶が安定に存在できる温度領域においてプロトン移動による構造相転移は起こっていないと考えられる。

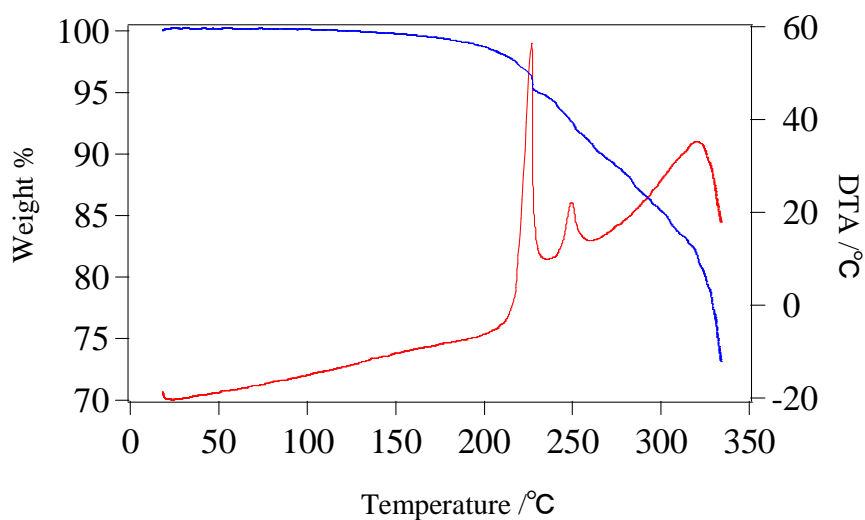


図 3.17 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の TG/DTA 曲線

### 3.2.3 磁化率測定

図 3.18 は  $F_4TCNQ$  錯体の  $\chi T$  の 2-300 K の温度依存性である。室温での  $\chi T$  の値は  $0.31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、これは  $S = 1/2$  に対するキュリー定数  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  の約 83% である。 $F_4TCNQ$  錯体  $(Py-TTF)_2^{+ \cdot}(H^+)(F_4TCNQ^{- \cdot})_2 \cdot CH_3CN$  にはアクセプターのアニオンラジカル 2 分子とドナーのカチオンラジカル 1 分子が含まれるが、3.2.1 で述べたように、アクセプター C の 1 次元カラムは強くダイマー化しており、スピンはシングレット状態になって消滅していると考えられる。これに対してアクセプター D は一様なカラムを形成していることから、アクセプター D のアニオンラジカルのスピンは残っているものと考えられる。また、ドナーのカチオンラジカルも存在するはずであるが、アクセプターと比較して分子間の重なりが大きいいため、磁化率に寄与しない可能性が高い。図 3.19 に  $F_4TCNQ$  錯体の磁化率  $\chi$  の温度依存性を示す。 $\chi$  の値は低温になるに従って徐々に低下したが、これはアクセプター D が低温になるに従ってダイマー化し、スピンスングレットの状態になっていることを示唆している。20 K 付近から見られる  $\chi$  の急激な増大は、磁性不純物によるものと考えられる。

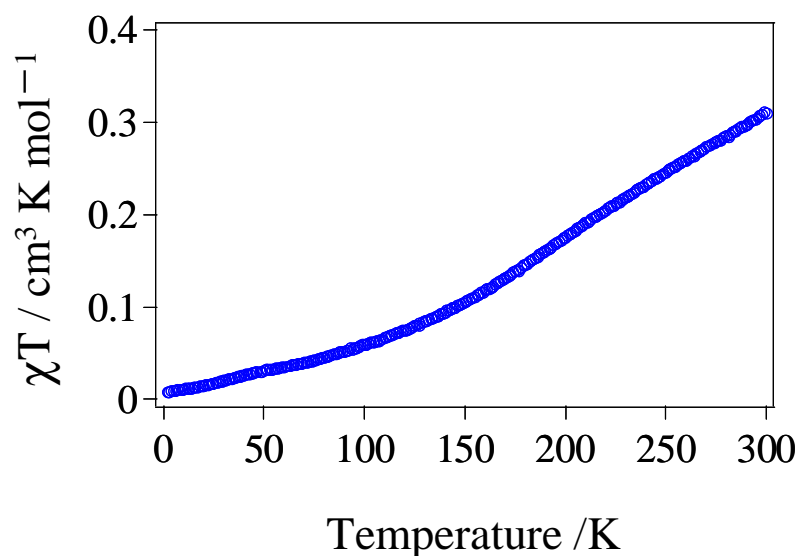


図 3.18  $F_4TCNQ$  錯体の  $\chi T$  の温度依存性

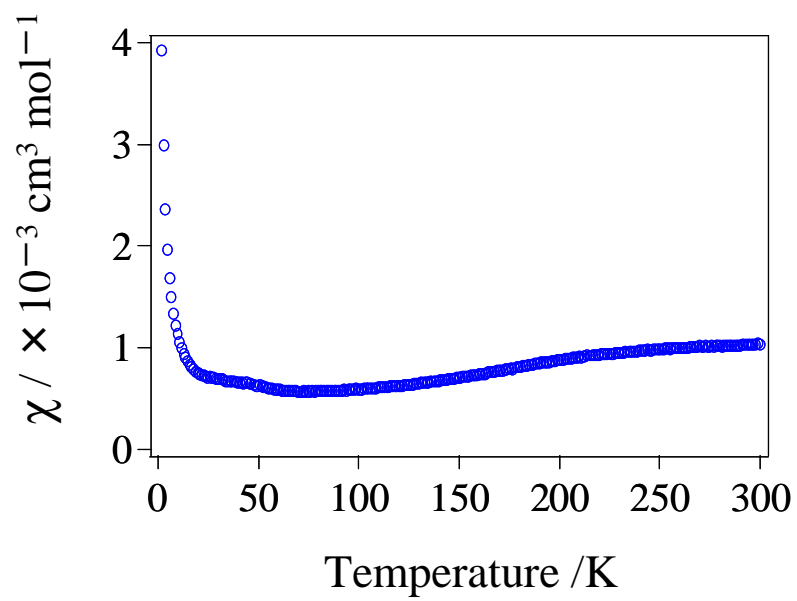


図 3.19 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の磁化率 $\chi$ の温度依存性

### 3.2.4 電気抵抗率の温度依存性

図 3.20 に電気抵抗率の温度依存性を示す。室温での抵抗率は  $44 \text{ } \Omega\text{cm}$  で、低温になるに従い抵抗率が増加したことから、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体は半導体であることがわかった。アレニウスプロットの傾きから活性化エネルギー  $E_a$  の値を計算したところ、 $E_a = 0.11 \text{ eV}$  となった。 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  のアニオンラジカル塩は  $10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$  程度の絶縁性であるものが多いことから[16-18]、 $\text{Py-TTF}$  の  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体における伝導性は、アクセプターに由来するものではないと考えられる。前述のように、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体はプロトンによる電荷秩序状態にあると考えられるため、半導体的な挙動を示すと考えられる。室温以上での  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の温度依存性は昇温・冷却の過程で一致せず、再現性が得られなかった (図 3.21)。これは、TG の結果から示されたように、高温では溶媒の脱離によって結晶が劣化するためであると考えられる。

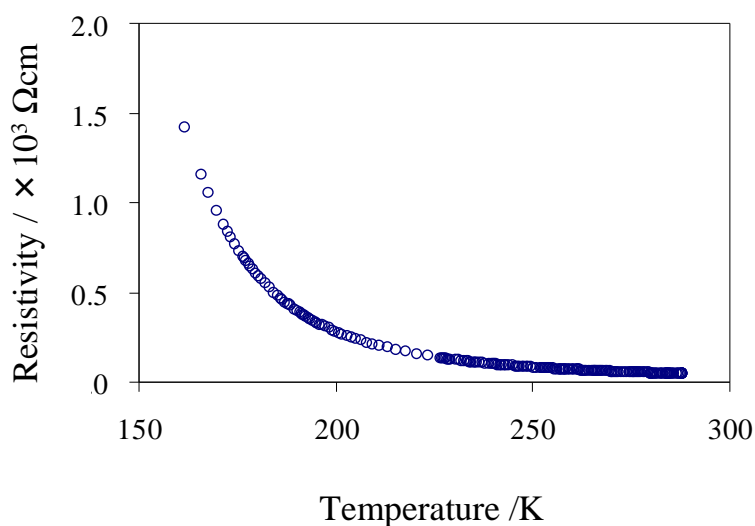


図 3.20 室温以下における  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の電気抵抗率の温度依存性

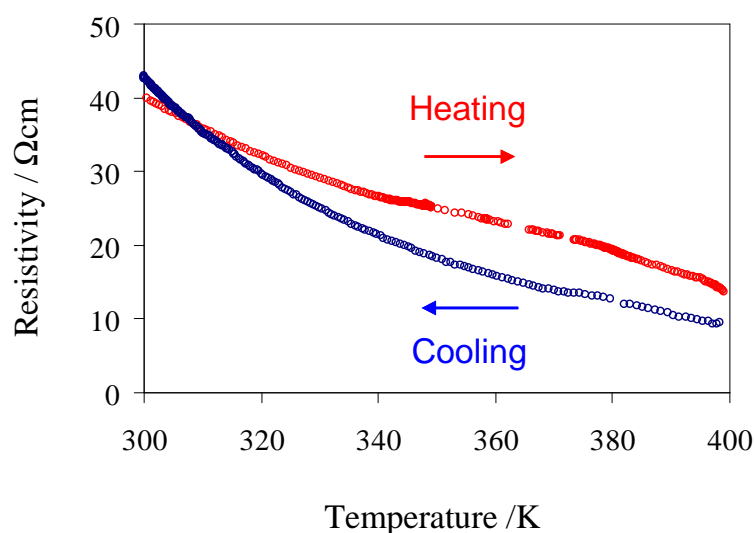


図 3.21 室温以上における  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の電気抵抗率の温度依存性

### 3.2.5 圧力下における電気伝導度測定

$N-H^+ \cdots N$  型の水素結合において、水素結合距離が 2.5 Å よりも短い場合、プロトンのポテンシャルは単一井戸型になり、これより長い場合はプロトンのポテンシャルは二重井戸型になることが知られている[19]。F<sub>4</sub>TCNQ 錯体におけるドナー間の水素結合距離は 2.770(4) Å であり、プロトンのポテンシャルは二重井戸型になっていると考えられる。さらに、プロトンは電荷の異なるドナー間にあるため、二重井戸ポテンシャルは左右非対称になっていると考えられる。これらのことから、プロトンは水素結合中で安定化されていると考えられる。プロトン移動を誘起するため、外場によってエネルギー障壁を下げることを考え、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体における圧力の効果を調べた。

図 3.22 は F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の室温での電気抵抗率の圧力依存性である。圧力の印加によって、抵抗率の値が常圧の  $2.6 \times 10^1 \Omega\text{cm}$  から 2.0 GPa 下の  $8.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  へと約 3 桁減少した。これは圧力によって電荷秩序が融解したことを示唆する結果である。

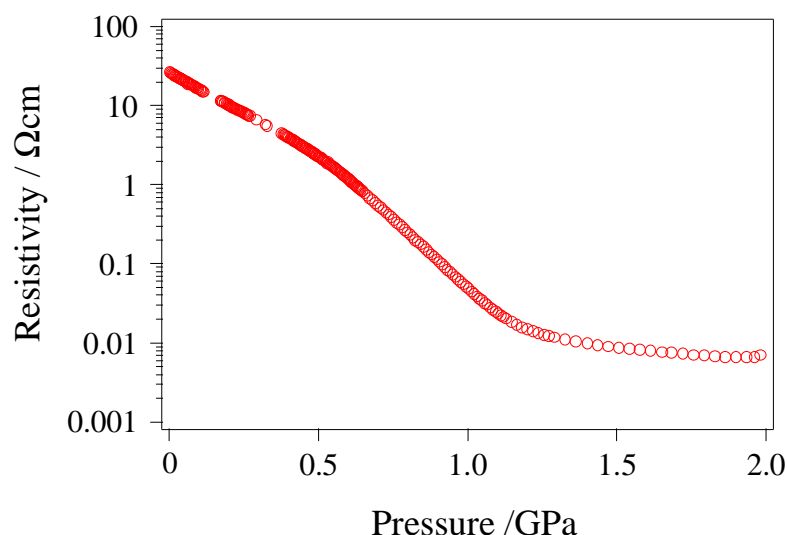


図 3.22 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の室温での電気抵抗率の圧力依存性

電荷秩序が融解したとすれば、金属的な伝導性を示す可能性が高いことから、圧力下における抵抗率の温度依存性を調べた。図 3.23 に、常圧, 1.4, 1.8 GPa 下での電気抵抗率の温度依存性を、図 3.24 にそのアレニウスプロットを示した。アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーの値は、1.4 GPa 下では 0.055 eV、1.8 GPa 下では 0.047 eV であり、常圧下の値と比較して約半分の値を示したことから、圧力下において伝導性が向上することがわかった。しかし、常圧下と同様に低温になるに従って抵抗率が増加しており、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体は圧力下においても半導体的な伝導性を有していた。

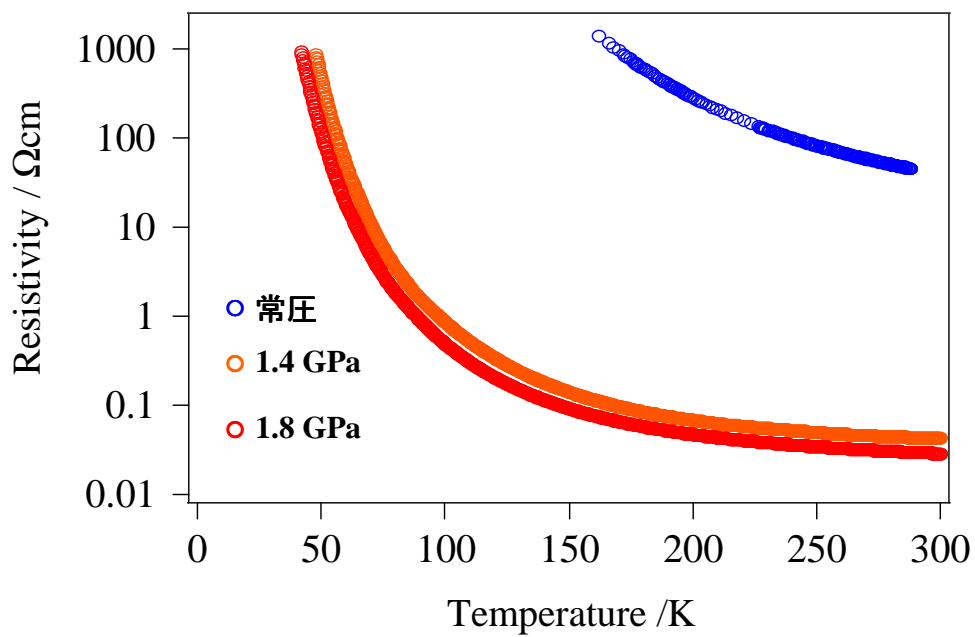


図 3.23 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体の圧力下での電気抵抗率の温度依存性

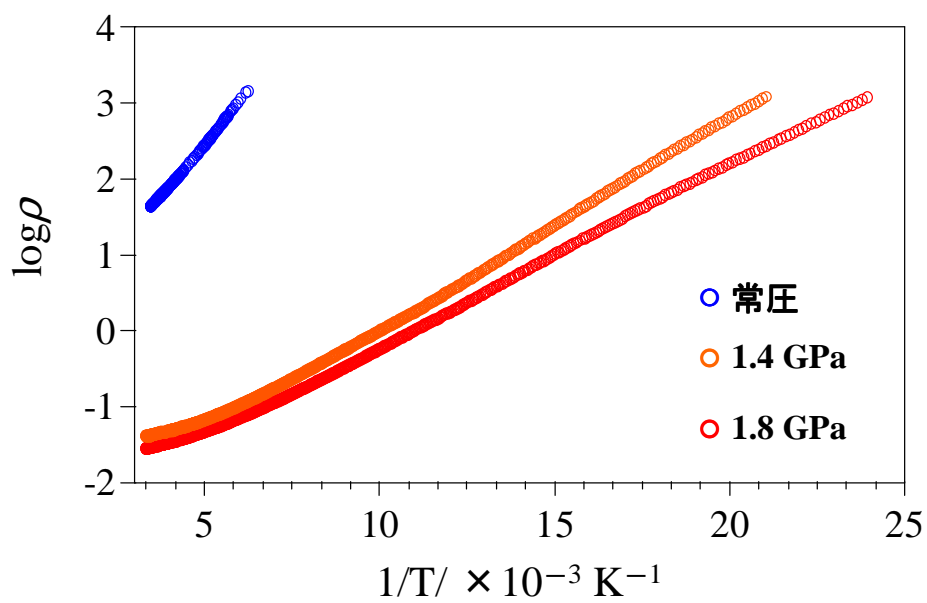


図 3.24 F<sub>4</sub>TCNQ 錯体のアレニウスプロット

### 3.2.6 まとめ

プロトン移動により電子状態が変化する電子ドナーPy-TTFをプロトン化し、電子受容体であるF<sub>4</sub>TCNQで化学酸化することで、伝導性を有するPy-TTFのF<sub>4</sub>TCNQ錯体を得ることに成功した。X線結晶構造解析により、F<sub>4</sub>TCNQ錯体は結晶学的に独立な2つのドナー分子(A, B)とアクセプター分子(C, D)、およびアセトニトリルにより構成されていることがわかった。F<sub>4</sub>TCNQ錯体は分離積層型構造を持ち、ドナーA, Bの交互積層カラムとアクセプターC, Dのそれぞれのカラムを有していた。ドナーA, Bのピリジル基は互いに向かい合っており、その窒素原子間距離が短いことから、ドナー間に水素結合があると考えられる。このことから、ドナーAにプロトンが付加していることが示唆される。ドナーA, Bは部分電荷移動状態にあり、その電荷移動量はドナーBの方が大きいことが分子の結合長から示唆された。ドナーAの電荷移動が抑制されているのは、ドナーAに付加したプロトンの効果であると考えられる。このことから、F<sub>4</sub>TCNQ錯体はプロトン誘起の電荷秩序状態にあることが示唆された。常圧下における電気抵抗率は47 Ωcmであり、F<sub>4</sub>TCNQ錯体は半導体的な電気伝導性を示した。これはF<sub>4</sub>TCNQ錯体が電荷秩序状態にあることを支持する結果である。F<sub>4</sub>TCNQ錯体は2 GPaの圧力下においてその抵抗率が約3桁減少することが明らかになったが、これは電荷秩序が融解したことを示唆している。しかし、抵抗率が減少したにも関わらず、F<sub>4</sub>TCNQ錯体は半導体的な伝導性を示した。電荷秩序状態とプロトンがどのように関係しているのかは、今後明らかにしなくてはならない課題である。

## 参考文献

1. S. Bouguessa et al., *Tetrahedron. Lett.*, **44**, 9275(2003).
2. P. Guionneau et al., *Synth. Met.*, **86**, 1973(1997).
3. R. C. Teitelbaum et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2986(1980).
4. W. F. Cooper et al., *Chem. Comm.*, 889(1971).
5. H. Xue et al., *J. Org. Chem.*, **70**, 9727(2005).
6. Q. Y. Zhu et al., *Inorg. Chem.*, **46**, 10065(2007).
7. K. Ikegami et al., *Phys. Rev. B.*, **76**, 085106(2007).
8. 化学便覧(Ⅱ) 丸善 888(1988).
9. P. S. Flandoris, D. Chasseau et al., *Acta. Cryst. Sect. B.*, **33**, 2744(1977).
10. T. J. Kistenmacher et al., *Acta. Cryst. Sect. B.*, **38**, 1193(1982).
11. T. J. Emge et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **65**, 161(1981).
12. S. A. O'Kane et al., *J. Solid State Chem.*, **152**, 159(2000).
13. J. S. Chappell et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2242(1981).
14. M. Meneghetti and C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4149(1986).
15. J. B. Torrance et al., *Phys. Rev. B.*, **22**, 4960(1980).
16. T. J. Emge et al., *J. Chem. Phys.*, **77**, 3181(1982).
17. Y. Ji-min, *Solid. State. Commun.*, **84**, 895(1992).
18. M. Hasegawa, *J. Sulfur. Chem.*, **30**, 301(2009).
19. T. Akutagawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 291(2004).

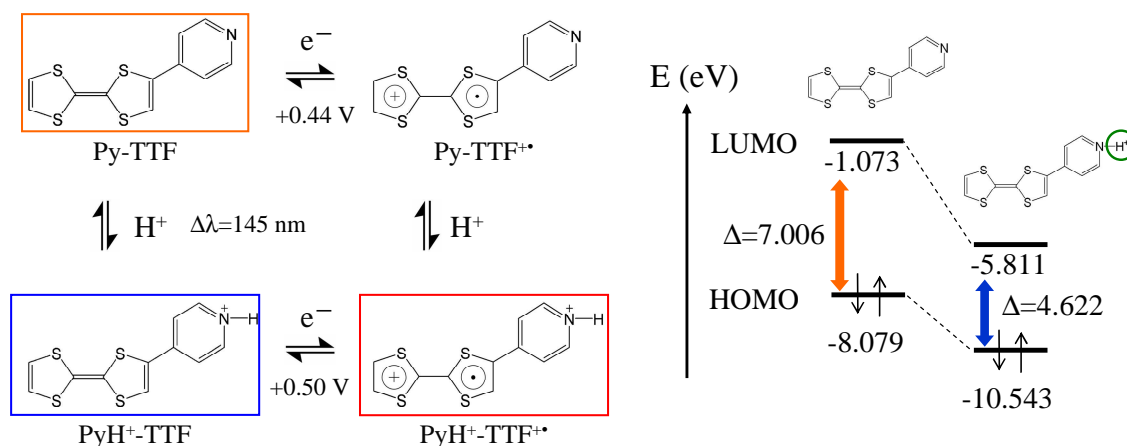


## 第4章 まとめと今後の展望

生体プロセスではプロトン移動と電子伝達が共役する現象が存在し、その機構解明に向けて詳細な研究がなされている。しかし、分子性固体中でのプロトン-電子共役系の機能性創出は未開拓の分野であった。最近、プロトンの変位が $\pi$ 電子系の分子軌道の分極をもたらす強誘電体が開発され、注目を集めている。分子性導体の分野においては、プロトン移動と電気伝導性が直接相関を持つ例は無いが、プロトン駆動の伝導性スイッチングやリトルによる室温超伝導のモデルなど興味深い理論が提案されている。そこで本研究では、プロトン受容部位と電子供与部位からなる $\pi$ 電子系分子について、その電子状態を明らかにし、その分子を固体中に導入することでプロトンと電子が相関した伝導体を作製することを目的とした。

### プロトン受容性電子ドナーPy-TTF およびそのプロトン付加体の電子状態の解明

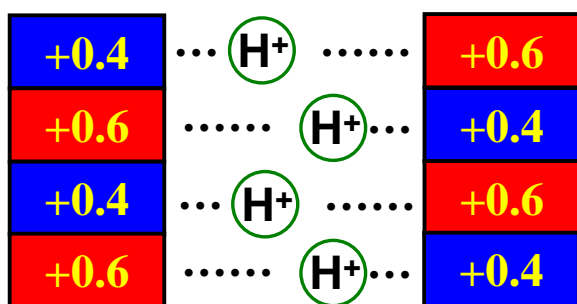
ピリジル基を有する TTF 誘導体 Py-TTF およびそのプロトン付加体である  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  について、プロトン化前後での分子構造、吸収スペクトル、分子軌道、酸化還元電位を比較した。Py-TTF はプロトン化によって分子の平面性が向上することがわかった。吸収スペクトルにおいてはプロトン化による吸収波長の長波長シフトが見られたが、分子軌道計算の結果から、Py-TTF および  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の吸収は分子内電荷移動によるものであり、その長波長シフトは HOMO-LUMO 間のエネルギー差がプロトン化によって減少すること起因することがわかった。Py-TTF の第一酸化還元電位はプロトン化によって増大したことから、Py-TTF はプロトン化によってドナー性が低下することがわかった。さらに、第二酸化還元電位の増加から、溶液中における  $\text{PyH}^+\text{-TTF}^{\bullet+}$  の存在が示唆された。以上の結果から、Py-TTF はプロトン化によって電子状態が変化することが明らかになった。



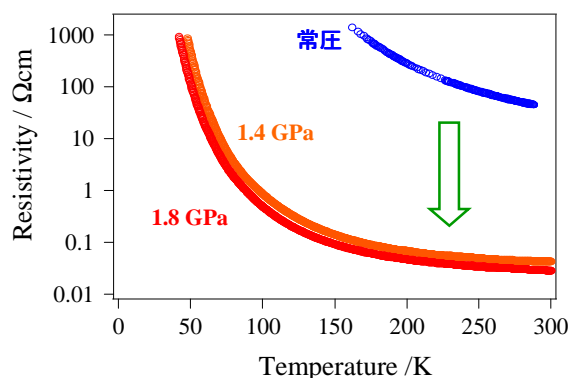
Py-TTF および  $\text{PyH}^+\text{-TTF}$  の電子状態

## プロトン性電荷移動錯体の開発と構造および物性の研究

溶液中で存在が示唆された  $\text{PyH}^+\text{-TTF}^{+\bullet}$  の固体中への導入を、プロトンの存在下における  $\text{Py-TTF}$  の化学酸化により試みた。強い電子受容体である  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  を用いることで、 $\text{Py-TTF}$  の  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体を得ることに成功した。 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体は結晶学的に独立な 2 つのドナー分子 (A, B) と 2 つのアクセプター分子、およびアセトニトリルにより構成されていることがわかった。ドナー A, B は  $b$  軸方向に交互に積層してカラムを形成していた。また、ドナー A, B のピリジル基は  $a$  軸方向に向かい合っており、その窒素原子間距離が短いことから、ドナー間に水素結合があり、ドナー A にプロトンが付加していることが示唆された。ドナー A, B は部分電荷移動状態にあり、その電荷移動量はドナー B の方が大きいことが分子の結合長から示唆された。ドナー A の電荷移動が抑制されているのは、ドナー A に付加したプロトンの効果であると考えられる。このことから、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体はプロトン誘起の電荷秩序状態にあることが示唆された。分子の結合長から見積もったアクセプターのもつ電荷はいずれも  $-1$  であり、2 つのアクセプター分子はアニオンラジカル状態にあることがわかった。以上の結果から、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  錯体の組成は  $(\text{Py-TTF})_2^{2+\bullet}(\text{H}^+)(\text{F}_4\text{TCNQ}^{\bullet-})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  であり、プロトン誘起の電荷秩序状態が実現したと考えられる。常圧の抵抗率は  $2.6 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  であり、圧力を印加すると 2.0 GPa 下、 $8.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  と約 3 桁減少した。これは圧力によって電荷秩序が融解したことを示唆する結果である。この融解により、プロトンの局在性が弱くなると考えられるが、この電子と関連したプロトンダイナミクスは大変興味深い。



プロトン誘起の電荷秩序



電気抵抗率の圧力依存性

## 今後の展望

本研究によって開発された  $F_4TCNQ$  錯体は、プロトン誘起の電荷秩序状態にあると考えられ、圧力下においては抵抗率の大幅な減少が見られた。これは  $F_4TCNQ$  錯体の電荷秩序の融解や揺らぎを強く示唆しており、電子状態の変化がプロトンの局在性に変化を及ぼすことが考えられる(下図)。そこで、今後、圧力下における更なる物性測定や、 $F_4TCNQ$  錯体の重水素置換体の作製について検討し、 $F_4TCNQ$  錯体の電荷秩序状態についてプロトンとの相関とともにこれを明らかにしていく。

また、有機物は温度に弱く、高温では結晶が劣化しやすい。さらに、圧力下における詳細な物性測定には困難が伴う。そのため、室温および常圧においてプロトン移動と伝導性に相関が認められるような物質の開発が望まれる。プロトン移動が起こる条件として、水素結合距離が短いことが挙げられる。そこで、溶媒分子やアクセプター分子を別のものと置換することで結晶に化学圧を加え、水素結合距離の制御を試みる。また、 $F_4TCNQ$  錯体ではアクセプター分子の存在によってドナー間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が抑制されており、電荷秩序を誘起するひとつの要因になっている。この点からも、アクセプター分子の置換は効果的であるといえる。さらに、TTF よりも広い $\pi$ 系をもつ分子を用いることで、強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用をもつ伝導体を作製することについても検討していく。

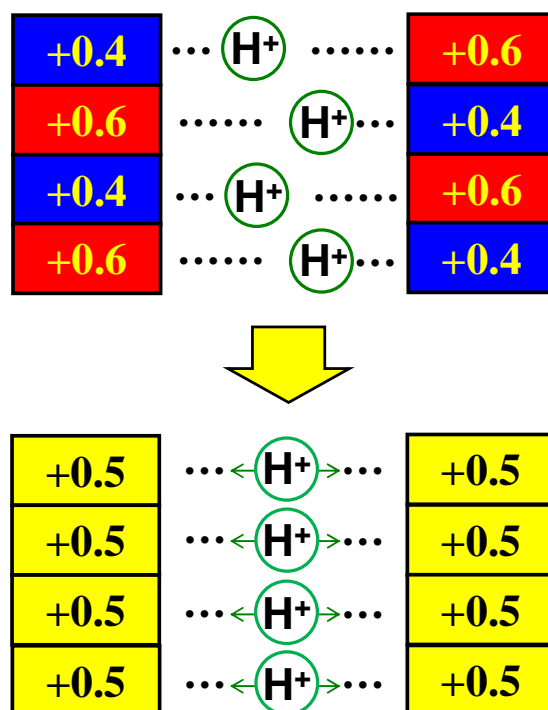


図 プロトン移動と電荷秩序の融解

## 謝辞

本研究は多くの皆様の支えによって行うことができました。

まず素晴らしいテーマを与えてくださり、数々の貴重な助言を与えてくださった森先生に感謝いたします。長期の欠席の後かけていただいた優しいお言葉は忘れません。

研究の進め方から人生相談まで面倒を見て頂いた高橋一志助教に感謝します。考えなしに進めた実験には渴を入れて下さいました。これがなければ今の研究、そして今の自分はありませんでした。

また、装置を貸していただいた東京大学物性研究所の上田寛教授、田島裕之准教授、吉澤英樹教授、ならびに分子科学研究所の薬師久弥教授に感謝申し上げます。

森研究室のメンバーにも大変お世話になりました。親しく接して下さった先輩の浅野友徳氏、佐藤哲也氏、2年間共に過ごした同期の大塚悠希君、压力下の実験をリードしてくれた四竈格久君、いっしょに研究のディスカッションをしてくれた加茂博道君、装置の使い方を教えてくれた市川敦君、本当にありがとうございました。

最後に、生活を支えてくださった両親に、最大限の感謝を申し上げます。