

論文審査の結果の要旨

氏名 吉田 順哉

本論文は 5 章からなる。第 1 章は、本研究の背景として、水素結合の自由度、および有機伝導体における水素結合と π 電子物性の関係他について解説されている。さらに、本研究の目的として、水素結合の自由度と π 電子が相関して新たな物性を与える有機伝導体を開発することが述べられている。具体的には、プロトン供与性を有するカテコール基が、比較的酸化電位の低い電子供与性分子である EDO-TTF (エチレンジオキシテトラチアフルバレン) に縮環した Cat-TTF 誘導体 ($\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$) や、両側にカテコール基が縮環して水素結合の多様性を有する Cat-TTF 誘導体 [$(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$] を合成し、それら分子を用いて水素結合ユニット型有機伝導体を作製し、水素結合の自由度と π 電子の相関による特徴的な分子配列・電子構造や、特異な電気伝導性・磁性などの機能性を明らかにすることが記述されている。

第 2 章は、新規ユニット型伝導体 β' -[$\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2$] BF_4 (β' -1- BF_4) における「水素結合の幾何学的自由度」と電子物性の相関による新たなスイッチング現象が述べられている。この伝導体では、水素結合ユニットカチオン [$\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2$] $^+$ とアニオン BF_4^- から構成されていることが記されている。約 210K で水素結合ユニットが協同的に平面構造 (180°) から屈曲構造 (147°) へ折れ曲がるために、伝導層内の分子配列が、 β' 型から α 型へと劇的に変化し、伝導性は低抵抗半導体から高抵抗半導体へ、また磁性も常磁性から非磁性へ変化することが述べられている。この固相-固相転換は、ユニット内「水素結合の幾何学的自由度」に由来した大きな屈曲と、電子供与性分子間のより強い二量化による「スピン電子系の安定化」に帰する新規タイプの動的現象であることが記述されている。

第 3 章は、前章で述べた水素結合ユニット型伝導体 β' -1- BF_4 と同型構造を有した一連の新規アニオン置換体 β' -1- X ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) を合成し、アニオン置換による化学圧力効果を調査したことが述べられている。体積の大きなアニオンへの置換により、系統的に b 軸が大きく伸長して異方的な負の化学圧力が働き、室温抵抗率が上昇することが述べられている。また、 β' -1- BF_4 で観測された相転換は、同型構造の β' -1- X ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) では見られず、 β' -1- BF_4 の相転換では、水素結合の屈曲の自由度と、屈曲による二量体内でのより強いスピニングレット形成エネルギーの利得に加えて、 b 軸に近い二量体間 $\text{S}\cdots\text{S}$ 方向に化学圧力が相乗的に働くことが重要であると記述されている。

第 4 章は、「多様な水素結合の電荷自由度」により π 電子系 TTF の酸化状態が制御された自己ドーピング型純有機伝導体結晶の開発が述べられている。実際、分子間の水素結合様式を電子構造と共に変調させるために、カテコールを 2 つ縮環した新規の電子供与性分子 ($\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$ を合成し、その分子を用いて、弱塩基と電解質の存在下において電気化学的成長法で伝導体結晶を作製したところ、2 種類(i)(ii)の水素結合ユニット、つま

り、(i) -1 価の水素結合($O\cdots H\cdots O$)で、2 個の $+0.25$ 価の電子供与性分子が繋がれた -0.5 価の水素結合ユニットと、(ii) 中性の水素結合で、2 個の $+0.25$ 価の電子供与性分子が繋がれた、 $+0.5$ 価のディスオーダーユニットで構成される自己ドープ型の純有機伝導体**0-2** が得られたことが述べられている。この中性と -1 価の多様な水素結合電荷で、4 個の電子供与性分子が $+0.25$ 価に酸化され、大変珍しい $7/8$ フィリングに制御された純有機伝導体**0-2** を構築していることが記述されている。

第 5 章は、まとめが述べられている。

以上、論文提出者は、分子の電子構造および分子間の水素結合様式を変調した 2 種類の電子供与性 Cat-TTF 誘導体である $H_2Cat-EDO-TTF$ と $(H_2Cat)_2-TTF$ を用いて、水素結合ユニットを基盤とした新奇な 2 種類の有機伝導体である $\beta'-1\cdot BF_4$ と **0-2** を開発した。水素結合の自由度と π 電子構造の相関した π 電子物性とその動的現象として、劇的な相転換や、特異な電荷をもつ自己ドープ型純有機伝導体を見出した意義は大きく、水素結合の自由度と π 電子物性が相関した多様な分子性物質の開発に対する重要な指針を与えたといえる。

なお、本論文第 2-4 章は、上田 顕、中尾朗子、熊井玲児、中尾裕則、村上洋一、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、測定、およ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（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1981 文字