

論文審査の結果の要旨

氏名 李 相哲

本論文は6章からなる。第1章は、本研究の背景として、プロトン-電子相関現象および有機伝導体他について解説されている。さらに、本研究の目的として、プロトンと電子が相関して新たな機能性を与える有機伝導体を開発するために、プロトン受容体であるピリジル基と電子供与体である TTF(テトラチアフルバレン)が結合したピリジル TTF (Py-TTF; **1p**)誘導体を用いて系統的に電荷移動錯体を作製、構造・物性評価し、水素結合プロトンと π 電子の相関が分子配列・電子構造・電気伝導性に与える影響について明らかにすることであると記述されている。

第2章は、**1p** 誘導体分子におけるプロトン-電子相関現象が述べられている。溶液中において、**1p** がプロトン化および一電子酸化を受けた化学種を生成することを確認し、プロトン化による HOMO (最高占有軌道)-LUMO (最低非占有軌道)のエネルギー差の減少や電子ドナー性の低下などが述べられている。さらに、位置異性体の中で、相関現象は 4-Py-TTF, **1p** が最も顕著で、構成成分として有望であること、また、EDT (エチレンジチオ)基およびセレン原子を導入して π 電子系を拡張すると、分子内クーロン反発エネルギーが軽減するなど、置換基効果が記述されている。

第3章は、前章で述べた **1p** を用いて、電荷移動錯体 ($4\text{-PyH}^+\text{-TTF}^{0.25+}4\text{-Py-TTF}^{0.75+}$)($\text{F}_4\text{TCNQ}^{\cdot-}$)₂·CH₃CN, **1pF4** を合成し、錯体中の水素結合プロトンと π 電子の相関について述べられている。水素結合ユニットは、プロトン化されかつ部分酸化状態にある $4\text{-PyH}^+\text{-TTF}^{0.25+}$ と、プロトン化されておらず部分酸化状態にある $4\text{-Py-TTF}^{0.75+}$ とが $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{N}$ 型の水素結合で連結された電荷不均化構造で、電荷ペアの $4\text{-PyH}^+\text{-TTF}^{0.25+}$ に水素結合プロトン付加されていることが述べられている。さらに、この特異なユニット構造が積層し、「電荷が秩序化されて水素結合プロトンが規則的に配列」するという新たなプロトン-電子相関現象が記述されている。

第4章は、 π 電子系を拡張するためにエチレンジチオ基を導入した電荷移動錯体 ($4\text{-PyH}^+\text{-EDT-TTF}^{0.42+}4\text{-Py-EDT-TTF}^{0.58+}$)($\text{F}_4\text{TCNQ}^{\cdot-}$)₂·CH₃CN, **2pF4** が、水素結合ユニット集積体として合成され、 π 電子系の拡張により、ドナー分子の電荷不均化の度合いが軽減 (**1pF4**: +0.25, +0.75 → **2pF4**: +0.42, +0.58) されたこと、および構造的な効果により、分子配列・電子構造・電気伝導性が変調されたことが記述されている。

第5章は、サイズが小さいアクセプター分子に置換した ($4\text{-PyH}^+\text{-TTF}^{0.20+}4\text{-Py-TTF}^{0.80+}$)($\text{F}_2\text{TCNQ}^{\cdot-}$)₂·CH₃CN, **1pF2**、およびセレン原子を導入した ($4\text{-PyH}^+\text{-ST}^{0.27+}4\text{-Py-ST}^{0.73+}$)($\text{F}_2\text{TCNQ}^{\cdot-}$)₂·CH₃CN, **3pF2** を合成し、化学圧の効果により、水素結合ユニットの N-N 距離が減少し、プロトンポテンシャルの非対称性が緩和されること、また、 π 電子系の拡張により、水素結合ユニットの電荷不均化が緩和 (**1pF2**: +0.20, +0.80 → **3pF2**: +0.27, +0.73) され、 π 分子間相互作用が増加し、**3pF2** は電気伝導性が向上したことが記述されている。

第6章は、まとめが述べられている。

以上、論文提出者は、**1p**誘導体を用いて、水素結合ユニットを基盤とした新規の有機伝導体の一連の開発を行い、水素結合プロトンと π 電子の相関が分子配列・電子構造・電気伝導性に与える影響について明らかにした。特に、**1pF4** で、電荷秩序誘起プロトン配列という顕著なプロトン-電子相関現象を見出したこと、**1pF4** から **1pF2** と化学圧を印加したり、**1pF4** から **2pF4** と π 電子系を拡張すると水素結合内プロトンポテンシャルの非対称性が緩和すること、**1pF2** (+0.20, +0.80) から **1pF4** (+0.25, +0.75)、**3pF2** (+0.27, +0.73) の中で、ドナー分子の電荷の不均化が緩和されると伝導性が向上することを見出した意義は大きく、今後のプロトン-電子相関系有機伝導体の開発に大きな指針を与えたといえる。

なお、本論文第 2-6 章は、上田 顕、加茂博道、高橋一志、売市幹大、山本 薫、薬師久弥、中尾朗子、熊井玲児、小林賢介、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、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（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1970 字