

学 位 論 文 題 名

Molecular Conductors Based on Axially-Substituted Cobalt-Phthalocyanines

(軸配位子を持つコバルトフタロシアニン系導電体)

学位論文内容の要旨

古くから色素として利用されてきたフタロシアニンは、近年その電子的、化学的特性から導電体をはじめとして電界効果トランジスタ、光電変換素子などのデバイスへの応用が研究されている。これらの機能、物性の発現にはフタロシアニン分子の集合状態が重要である。また集合状態を制御することによって新たな物性の発現も期待される。

本論文では多様な分子配列をもつ導電性結晶の構築へのアプローチとして、軸配位子を持つコバルトフタロシアニン $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ を取り上げた。通常の平面フタロシアニン分子は一次元 face-to-face 積層構造のみを形成するが、軸配位子を持つフタロシアニンはその立体相互作用によるずれた重なりで多次元的な分子の積層構造を形成し得る。しかしながら、結晶構造は対成分 (カチオン、結晶溶媒) により大幅に変化する可能性があり、分子配列制御の指針はまだわかっていない。そこで本論文では導電性結晶における分子配列の次元性制御のための条件を調べるため、種々の形状、サイズの閉殻カチオン、及び種々の溶媒を用いた結晶成長を行った。出発物質の単純塩において、 $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ 中のフタロシアニン π 電子系は閉殻構造であるため絶縁体であるが、フタロシアニン環の π 電子系を電気化学的手法により酸化することで導電性結晶が得られる。さらに、 π 電子系の拡張及び分子形状の変化によるパッキングへの効果を検討するためのアプローチとして、フタロシアニンの持つ π 電子系を拡張した軸配位子を持つ二核フタロシアニン分子の合成を行った。二核フタロシアニン分子は合成についての報告例も少なく、その特性については未知な部分が多い。

本論文は五章から構成されている。

第二章では、結晶溶媒を対成分とする中性ラジカル結晶について論じた。これらの結晶においては、フタロシアニン分子のずれた重なりにより、フタロシアニン環の π - π 積層構造が一次元、二次元、および三次元的となっていた。一次元構造はジクロロメタンを対成分として含み、二次元構造はアセトニトリルまたはアセトン、三次元構造はエタノールを含んでいた。三次元構造を持つ結晶では、disorder したエタノール分子がフタロシアニンの軸配位子と水素結合を形成しており、一見軸配位子の方向に水素結合の一次元チェーンを形成しているような構造が見られた。他の三次元構造を持つ結晶も合わせて考えると、三次元結晶を形成する上でこのような軸配位子との相互作用が重要であるということがわかった。一方、一次元、二次元構造を持つ結晶中では、含まれている結晶溶媒とフタロシアニン分子との特殊な相互作用は見られなかった。その結果、結晶溶媒は格子から失われやすく、不安定な結晶であった。これらの

結晶の室温での比抵抗値は約 10^6 から $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と中性ラジカル結晶としてはかなり高い伝導性を示した。これらの結晶の電子系の次元性を調べるため、拡張ヒュッケル法による重なり積分計算を行ったところ、 π - π 積層構造と同じ次元性の電子系が構築されていることがわかった。また、これらの結晶以外にも、対成分を含まない結果、 π 電子系を効果的にオーバーラップする配列とならず、隣接分子間での相互作用がかなり弱い「零次元」結晶も得られた。このことから、結晶溶媒は単に隙間を埋めるだけでなく、効果的な π - π 相互作用を促進していることが分かった。

第三章では、テトラフェニルフォスフォニウム(TPP)を対成分とする高伝導性の部分酸化塩 $\text{TPP} \cdot [\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶の構造と物性について論じた。この結晶においても、導入したアキシャル位のシアノ基の立体相互作用により、フタロシアニン環のずれた重なりが実現されており、結晶中のカチオンの形状に合わせるような一次元的な配列となっている。TPP同士の相互作用を指摘する報告もあり、その相互作用がこのような一次元構造を形成させたとも考えられる。この結晶はそれぞれ0.5e部分酸化されたフタロシアニンから成り、金属的な性質を持つことが予想され、実際、熱電能の温度変化は120K以上で金属的な挙動を示した。一方電気抵抗は室温において比抵抗値約 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ という高い導電性を示し、室温以上で金属的であるが、室温以下では緩やかに比抵抗値が上昇し、低温では半導体的挙動となることがわかった。更にこの結晶における電子構造を詳細に調べるため、理論及び実験の両方からのアプローチを行った。まず、拡張Hückel法によって重なり積分値を見積もったところ、この結晶が分子配列と同じく一次元的な電子系を持ち、この結晶におけるフタロシアニン分子のHOMOによって形成されるバンドの幅はface-to-faceの一次元フタロシアニン導電体の約半分であることがわかった。これらの結果はこれまでに行った伝導度の異方性測定及び熱電能測定の結果と一致していることがわかった。また、バンド幅が半分程度でも室温伝導度はface-to-face型に匹敵し得ることもわかった。さらに詳しい電子構造を検討するため電気伝導度の圧力依存性の測定も行った。伝導性は圧力とともに増加し、温度依存性が金属的な挙動となる温度領域が広がっていった。電気伝導度と熱電能の一見矛盾した結果を説明するために不規則ポテンシャルによる局在モデルを提案した。

第二章、第三章の結果から、対成分によって $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ を基本ユニットとする多様な次元性の電子系を持つ結晶を構築することに成功し、次元性を制御する上でのいくつかの重要な知見を得た。

第四章では、 π 電子系を拡張した軸配位子を持つ二核フタロシアニン分子について論じた。この分子の合成については、これまでに報告された手法を基に試みたが、溶解度が低く、収率が悪かった。結晶作成では目的物が多量に必要なため、新たにサブフタロシアニンの開環反応による合成法を考案し、得られた物質の同定を行ったところ、軸配位子を持つ二核フタロシアニン分子を合成することには成功したが、目的としていた架橋ベンゼン環を共有した構造ではなく、架橋しているベンゼン環でプロトネーションが起きていることがわかった。理論的に予想された目的分子のHOMOの軌道係数を考慮すると、このプロトネーションは起こりうると考えられる。また、電解結晶成長を行ったところ、導入した軸配位子でポリマー化したと考えられる固体が得られ、導電性も低かった。シアノ基によるポリマー化はフタロシアニンの場合水の存在下で起こることが知られているが、この場合も同様のポリマー化が起こったものと考えられる。これらの結果から、高伝導性結晶を構築する上では、共役系を維持するために先に述べたプロトネーションからの架橋ベンゼン環の保護及び結晶成長の際のポリマー化の抑制が

必要であることがわかった。

第五章では、結論及び本研究を踏まえた高導電性結晶構築への展望について論じた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 講 師 内 藤 俊 雄

学 位 論 文 題 名

Molecular Conductors Based on Axially-Substituted Cobalt-Phthalocyanines

(軸配位子を持つコバルトフタロシアニン系導電体)

導電性分子固体の電子系の次元性をいかにして制御するかという問題は、分子性物質の電子物性制御に対して非常に重要である。現在の多次元系導電体、超伝導体は分子骨格にイオウ等の原子を配置し、それらの分子間相互作用によって多次元にわたる π - π 相互作用を実現している。一方申請者は軸配位子をもつコバルトフタロシアニンを構成成分として用いることで、これまでとは全く異なる概念で電子系の多次元化が可能であることを示した。すなわち、単純な平面 π 共役系分子は面と面を重ねて一次元系を形成するのに対して、軸配位子が存在する場合は分子が大幅にずれることで二分子以上にまたがって積み重なることができ、結果として二次元シート構造を形成する、というものである。この分子設計に対してフタロシアニンは、広い π 共役電子系をもち中心金属の存在により容易に軸配位子を導入できるという利点を持つ。本論文では中心金属として3価のコバルト、軸配位子としてシアノ基を用いたアニオン、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$ 、を出発物質とし、電気化学的酸化により多数の導電性結晶を得、その構造・物性研究を行っている。これらの結晶は酸化の度合いにより2種に分けることができる。

結晶を構成するフタロシアニンがそれぞれ完全に1電子酸化を受けた場合中性ラジカル結晶となるが、申請者は、その構造、電子系の次元性が結晶に含まれる結晶溶媒によって変化することを見い出している。本論文中では新規中性ラジカル結晶として6種の結晶を得ているが、それらの構造は格子中に含まれる溶媒分子により一次元電子系をもつものから三次元電子系をもつものまで多

岐にわたる。さらに結晶溶媒を含まない結晶も得ており、その結晶中では分子が平行に重なることができず、 π - π 相互作用が不充分になることから、結晶溶媒は次元性を変化させるだけでなく、 π - π 相互作用を効率的に引き起こす上でも重要であることを明らかにした。また、それぞれの構造での分子配列が電子系の次元性を決めている点については、重なり積分計算によって確かめている。これらの結晶はクーロン反発エネルギーのために半導体的挙動を示すが、その伝導度は中性ラジカルとしてはかなり高く、また、次元性の増加により導電性が上昇する傾向についても見い出している。

二分子につき 1 電子酸化されたもう一種の導電性結晶である部分酸化塩は、カチオン部を TPP (TPP = tetraphenylphosphonium) とした場合に得られることを申請者は見い出した。この結晶中ではフタロシアニン分子は一次元的に配列しているが、室温で 100 S cm^{-1} の高い導電性を示し、熱電能は金属的となる。この結晶中ではフタロシアニンは等間隔で並んでおり、従って金属的なバンド構造を持っていると考えられ、熱電能や重なり積分から見積もられるそのバンド幅は 0.5 eV 程度とかなり小さい。この電子構造に対し、電気伝導度の温度変化が明確な金属的挙動を示さないことから、申請者は電子状態についての知見を得る目的で圧力下での電気伝導度測定を行った。その結果、金属領域が圧力の増加によってより低温まで広がっていくことを見い出し、これらの結果を説明するために、局在モデルによる解釈を試みている。このような現象が見られた原因にはこの物質の持つ狭いバンド幅が関係しており、古典的な Peierls 転移以外の一次元系の不安定性として現在盛んに議論されている問題との関連からも興味あるデータと考えられる。

申請者はこれらの研究の他にも、より等方的な多次元系物質の開発を目的として新規二核フタロシアニンの合成についても独自の合成ルートを考案し、合成とそのキャラクターゼーションを行っている。その結果、ベンゼン環を共有する形で二核化した分子では架橋炭素での水素付加反応が容易に起こることを見い出し、類似の研究での論争について新しい知見を提示している。

以上申請者は、多次元系分子性導電体の新しい設計指針を提案し、実際様々な新規導電体を開発している。これらの成果は今後の物質設計に重要な貢献をするものと評価される。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。