Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Syntheses and Properties of Organic Transition Metal Complexes wlth Long Alkyl Chains
Author(s)	太田, 和親
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2525
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【37】

氏名	太田和親（おおたかずちか）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5296 号
学位授与の日付	昭和56年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**長鎖アルキル基を付与した有機遷移金属錯体の合成と物性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 三川 礼 (副査) 教授 艸林 成和 教授 庄野 利之 教授 櫻井 洸 教授 小泉 光恵 教授 田中 敏夫

論文内容の要旨

本論文は，新しい電子材料および画像材料の開発のため，長鎖アルキル基を付与した有機遷移金属錯体を合成し，構造と物性の関連に関する基礎的知見を得ることを目的として行なったもので，内容は緒言と本文3章および結論から成っている。

緒言では，本研究の目的とその内容の概要を述べている。

第1章では，新物質の平面正方形トランスービス（1－パラ－オクチルフェニルブタン－1，3－ジオナト）銅（Ⅱ）<$(OBA)_2Cu$（Ⅱ）と略す>を合成し，これが室温において安定で融点の異なる4つの結晶多形，C^l(m.p.＝96℃)，C^a（99℃），C^m（108℃）およびC^h（109℃）を有することを見い出している。さらにこれらのうち，C^l, C^a, C^mが二重融解挙動を示すことを見い出し，各多形間の相転移における相互関係を，詳細な顕微鏡写真による観察および示差熱分析により明らかにしている。この錯体のガラス転移点（52.5℃）と結晶化温度（58.0℃）が非常に接近しており，この性質により，窒素レーザーのパルス照射により部分的光結晶化することを見い出し，画像材料への応用の可能性があることを指摘している。

第2章では$(OBA)_2Cu$（Ⅱ）固体の多形現象の原因を分光学的方法により明らかにしている。この錯体の4つの多形はすべて，平面正方形トランス型であることを電子スペクトル，遠赤外およびラマンスペクトルから明らかにしている。また，多形現象の主な原因は，配位様式の変化やシストートランスの異性化によるのではなく，オクチル基のパッキングの変化によることを赤外吸収スペクトルから結論している。これは有機遷移金属錯体の多形の原因として最初の例である。

第3章では，平面正方形トランスービス（1－パラ－アルキルフェニルブタン－1，3－ジオナ

ト）銅（Ⅱ），アルキル基＝n－C_mH_{2m+1}，m＝0～12を新たに合成し，これらすべての錯体は，固体の多形現象と多重融解挙動を示すことを見い出している。多形の数および融点の数は，アルキル基の長さに依存しており，融点における偶奇効果は，錯体と配位子では，傾向が全く逆であることを見い出している。尚，m＝0，1の銅（Ⅱ）錯体は既知であり，各々一つの融点が報告されていたが，本研究によりそれぞれ二つの融点（多形）が存在することを見い出している。
結論においては，以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，ビス（1－パラーアルキルフェニルブタン－1，3－ジオナト）銅（Ⅱ）錯体を合成し，それらの構造と物性の関連をまとめたもので，以下に述べる新しい知見および結論をえている。

(1) アルキル基がオクチル基のときの銅（Ⅱ）錯体において，4種の結晶多形体をそれぞれ室温で安定に分離できることを発見し，それらが各々異なる融点を持ち，そのうち3種の結晶は二重融解挙動を示すことを見い出している。またこの錯体は室温で安定なガラス状態を作り，レーザー照射で光結晶化できることを見い出し，画像記録材料としての応用の可能性があることを指摘している。

(2) この錯体の多形の原因が，有機遷移金属錯体では最初の例であるアルキル基のパッキングの変化であることを分光学的方法により，明らかにしている。

(3) アルキル基R＝C_mH_{2m+1}がm＝0～12のときの銅（Ⅱ）錯体を合成し（m≧2のものはすべて新物質），これらがすべて多重融解挙動を伴なう固体の多形現象を示すことを見い出している。これら多くの物質について，多形の数および融解挙動の複雑さは，アルキル基の長さと密接な関連があることを見い出している。

以上の結果は，学術ならびに応用の両面において，興味ある多くの知見を提供するものであって，有機遷移金属錯体化学の分野で物性化学的に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。