

Title	二, 三のカーバマト金属錯体の合成と構造, およびその有機半導体合成への応用
Author(s)	荒木, 慎悟
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/32049
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

[3]

氏名・(本籍)	荒 木 慎 悟
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 2 5 5 号
学位授与の日付	昭和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	二、三のカーバマト金属錯体の合成と構造、およびその有機半 導体合成への応用
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫 (副査) 教授 塩川 二郎 教授 吉川 彰一 教授 三川 礼 教授 田村 英雄 教授 庄野 利之 教授 永井 利一 教授 大河原六郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一連のカーバメイト基と第三級ホスフィンとを配位子としてもつ銀(I)錯体の合成と溶液内構造およびカーバマト金属錯体から誘導されるイミニウムカチオンを含む電導性化合物の合成とその性質についての研究結果をまとめたもので、内容は緒言と本文 4 章および結論とからなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第 1 章では、種々のカーバマト銀(I)-第三級ホスフィン付加体を合成し、めずらしい非対称複核錯体 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ag}_2(\text{SC}(\text{O})\text{NEt}_2)_2$ を単離している。また、メチルジフェニルホスフィン-ジカルコゲノカーバマト銀(I) 1 : 1 付加体 $\text{MePh}_2\text{PAg}(\text{YZCNR}_2)$ ($\text{YZ}=\text{SS}, \text{SSe}, \text{SeSe}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) は溶液内において平面三配位構造の単量体として存在し、トリフェニルホスフィンの 2 : 1 付加体 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\text{YZCNR}_2)$ では Ph_3P の一部が解離して同様の構造をもつ錯体が主な溶存種として存在することを明らかにしている。一方、トリフェニルホスフィン-カルコゲノカーバマト銀(I) 1 : 1 付加体 $\text{Ph}_3\text{PAg}(\text{YC}(\text{O})\text{NR}_2)$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) は、溶液内において単量体と会合した化学種間の平衡混合物として存在するが、過剰の Ph_3P 存在下では会合が抑えられ、低温において 2 : 1 付加体 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\text{YC}(\text{O})\text{NR}_2)$ が存在することを明らかにしている。

第 2 章では、ジカルコゲノカーバマト銀(I)錯体 $\text{Ag}(\text{YZCNR}_2)$ ($\text{YZ}=\text{SS}, \text{SSe}, \text{SeSe}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) とジプロモエタンとの反応で N, N-ジアルキル-1, 3-ジカルコゲナシクロペンタン-2-イミニウム銀ブロミド塩 $\left[\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}^+\text{Me}_2 \end{array} \right] \cdot \text{AgBr}_2^-$ および $\left[\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}^+\text{Et}_2 \end{array} \right] \cdot \text{Ag}_2\text{Br}_3^-$ が得られるが、チオカーバマト銀(I)錯体 $\text{Ag}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) はジプロモエタンと反応してエチレンビス(ジアルキルチオカーバメイト) $(\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ を与えることを見出している。

第3章では、N,N-ジアルキル-1,3-ジカルコゲナシクロアルカン-2-イミニウムカチオンとテトラシアノキノジメタン(TCNQ)ラジカルアニオンとの反応で四種の simple salt $(\text{CH}_2)_n \begin{matrix} \dot{Y} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \dot{Y} \end{matrix} = \text{NR}_2^+ \cdot \text{TCNQ}^-$ および六種の complex salt $(\text{CH}_2)_n \begin{matrix} \dot{Y} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \dot{Y} \end{matrix} = \text{NR}_2^+ \cdot (\text{TCNQ})_2^-$ ($n=2$ or 3 , $Y=S$ or Se , $R=Me$ or Et) を合成し、 $Y=Se$, $R=Et$ の simple salt が他の三種の simple salt より10倍以上大きい電気伝導度を示すことは両者における TCNQ $^-$ 間の相互作用の差異にもとづくことを明らかにしている。また、complex salt の比抵抗 (粉末加圧成型) は2.4—4.0 ohm cm で極めて小さい活性化エネルギーを有することを見出し、固体中に含まれる中性TCNQが2つのTCNQ $^-$ 間の相互作用を減少させていることを明らかにしている。

第4章では、種々のN-置換基をもつ1,3-ジチアシクロペンタン-2-イミニウムカチオン $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix}$ $\text{C}=\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1=\text{R}^2=n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $n\text{-hexyl}$, $n\text{-octyl}$, $n\text{-decyl}$, Ph , and $\text{R}^1=\text{Me}$ and $\text{R}^2=\text{Ph}$) のTCNQ $^-$ 塩を合成し、N-置換基のかさ高さが complex salt の比抵抗を大きくすることを見出している。また、 $\text{R}^1=\text{R}^2=n\text{-octyl}$ の simple salt には(TCNQ) $_2^-$ ダイマーを含む準安定形とTCNQ $^-$ が離散した安定形とが存在することを見出している。さらに、2:3 complex salt $[\begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix} \text{C}=\text{N}^+ (n\text{-decyl})_2]_2 \cdot (\text{TCNQ})_3^-$ においては中性TNNQの存在にもかかわらず二つのTCNQ $^-$ 間の相互作用が強いことを明らかにしている。

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、数種のカーバマト金属錯体の合成と溶液内構造およびそれらの錯体から誘導されるイミニウムカチオンを含む電導性化合物の合成とその性質についての研究をまとめたもので、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

ジアルキルジカルコゲノカーバマト銀(I) $\text{Ag}(\text{YZCNR}_2)$ ($\text{Y}=\text{SS}$, SSe , SeSe ; $\text{R}=\text{Me}$, Et) の第三級ホスフィン(Ph_3P , MePh_2P)付加体は溶液内において平面三配位構造をとることを明らかにするとともに、ジアルキルカルコゲノカーバマト銀(I) $\text{Ag}(\text{YC}(\text{O})\text{NR}_2)$ ($\text{Y}=\text{S}$, Se ; $\text{R}=\text{Me}$, Et) のトリフェニルホスフィン付加体の溶液内における会合解離平衡を見出している。また、ジエチルチオカーバマト銀(I)のトリフェニルホスフィン付加体として、めずらしい非対称複核錯体 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ag}_2(\text{SC}(\text{O})\text{NEt}_2)_2$ の単離に成功している。

一方、ジアルキルジカルコゲノカーバマト銀(I)錯体とジプロモエタンとの反応でN,N-ジアルキル-1,3-ジカルコゲナシクロペンタン-2-イミニウム銀ブロミド塩が生成することを見出している。

そして、イミニウムカチオンとテトラシアノキノジメタン(TCNQ)ラジカルアニオンとの反応で simple salt $(\text{CH}_2)_n \begin{matrix} \dot{Y} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \dot{Y} \end{matrix} = \text{NR}_2^+ \cdot \text{TCNQ}^-$ および complex salt $(\text{CH}_2)_n \begin{matrix} \dot{Y} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \dot{Y} \end{matrix} = \text{NR}_2^+ \cdot (\text{TCNQ})_2^-$ ($n=2$ or 3 , $Y=S$ or Se , $R=Me$ or Et) を合成して、これらの電気伝導度の変化とTCNQ $^-$ 間の相互作用の差異との関連性を明らかにしている。

さらに、種々のN-置換基を持ったイミニウムカチオンのTCNQ⁻塩を合成し、N-置換基のかさ高さと比抵抗との関連を明らかにしている。また、N-置換基がn-octylのsimple saltに起こる多形現象およびn-decylの場合に生成する2:3 complex saltについてはTCNQ⁻間の相互作用に関する知見を得ている。

以上の結果は、学術ならびに応用の両面において金属錯体化学、有機材料化学の発展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。