OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	S, S-キレート配位子を素材とするTCNQ塩および関連化合物の合成と物性に関する研究
Author(s)	勇元, 喜次
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32577
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【5】

氏名・(本籍)	勇元喜次
学位の種類	工学博士
学位記番号	第4925号
学位授与の日付	昭和55年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**S, S-キレート配位子を素材とするTCNQ塩および関連化合物の合成と物性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫 (副査) 教授 塩川 二朗 教授 岡原 光男 教授 田村 英雄 教授 永井 利一 教授 庄野 利之 教授 艸林 成和 教授 三川 礼

論文内容の要旨

本論文は，新しい電導性有機材料の開発という観点からS, S-キレート配位子を素材とする7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）塩および関連化合物の合成と基礎物性について研究した結果をまとめたもので，内容は緒言，本文4章および結論とからなっている。

緒言では，本研究の意義，目的および内容についての概要を述べている。

第1章では，ビス（ジアルキルジチオカーバマト）金（Ⅲ）カチオンを含む7種のTCNQ simple salts および2種のcomplex saltsを合成し，simple saltsでは，ジチオカーバマト配位子の窒素原子上の置換基Rが大きくなるほど電導性が高くなるという傾向を見い出すとともにRの差異により，それらの固体構造が著しく変化することを明らかにしている。さらに，complex saltsはこれまでに知られている有機カチオンとTCNQとの1：2 complex saltsに比べ，TCNQ間の相互作用が弱いことを明らかにしている。

第2章では，ビス（ジアルキルジチオカーバマト）銅（Ⅲ）カチオンのTCNQ塩およびビス（1,2-ジシアノ-1,2-エチレンジチオラト）ニッケル（Ⅲ）アニオン塩を合成し，置換基のかさ高さが比抵抗を大きくすることを見い出している。また，これらのTCNQ塩はすべて固体状態において$(TCNQ)_2^{2-}$ダイマー型カラム構造を有することを明らかにしている。

第3章では，N, N′-アルキレンジ（1,3-ジチオラン-2-イミニウム）ジカチオン-TCNQ simple saltsおよびcomplex saltsを合成し，それらの電導性を明らかにするとともに，complex saltsは，メチレン基数の違いにより，1：3または1：4の組成のものを与えることを見い出している。N, N′-ジメチル-N, N′-エチレンジ（1,3-ジチオラン-2-イミニウム）ジカチオンの1：3 complex

saltは，比較的小さい比抵抗（3.4Ωcm）を示し，イミニウムジカチオンは，電導性TCNQ塩を得るためのカチオン源として有用であることを明らかにしている。また，1：3および1：4 complex saltsにおけるTCNQ間の相互作用の違いを電子スペクトルおよび磁化率の測定から明らかにしている。

第4章では，3,5-ジアミノ-1,2-ジチオリウムカチオンのTCNQ塩を合成し，simple saltsおよびcomplex saltsは比較的小さい比抵抗（それぞれ（4—10)×10^3 Ωcm，3—10Ωcm）を示すことを明らかにしている。また，complex saltsは置換基の種類により，組成が著しく変わり，エチル基の場合は珍しい組成4：7のcomplex saltを単離している。さらに，磁化率の温度変化を測定することにより，2：3，4：7および1：2の組成のcomplex saltsの磁気的性質を一重項—三重項モデルによって説明し，電導の活性化エネルギーとの関連性を明らかにしている。

結論においては，以上の結果を総括して述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，S，S-キレート配位子から誘導される多数のカチオンを含む電導性化合物の合成とその基礎物性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。

(1) ビス（ジアルキルジチオカーバマト）金（Ⅲ）カチオンのTCNQ simple saltsの電導性は，ジチオカーバマト配位子の窒素原子上の置換基が大きくなるとともに高くなる。また，complex saltsは一次元カラム構造を有するが，TCNQ間の相互作用は比較的弱い。

(2) ビス（ジアルキルジチオカーバマト）銅（Ⅲ）カチオンのTCNQ塩およびビス（1,2-ジシアノ-1,2-エチレンジチオラト）ニッケル（Ⅲ）アニオン塩はともに$(TCNQ)_2^{2-}$ ダイマー型カラム構造を有し，カーバマト窒素原子上の置換基が大きくなるとともに電導性は低下する。

(3) N,N′-アルキレンジ（1,3-ジチオラン-2-イミニウム）ジカチオンはTCNQと反応して一次元カラム構造をもつsimple saltsのみならず，メチレン基数の違いにより，1：3または1：4の組成をもつcomplex saltsを与え，イミニウムジカチオンは高電導性TCNQ塩を得るための有用なカチオン源である。

(4) 3,5-ジアミノ-1,2-ジチオリウムカチオンのTCNQ塩は，simple saltsおよびcomplex saltsともに比較的高い電導性を示す。特にcomplex saltsにおいては，ジチオリウム上の置換基の大きさがTCNQ塩の組成に大きい影響を及ぼし，置換基がエチル基の場合は4：7の組成をもつ珍らしいcomplex saltが得られる。また，得られたcomplex saltsの磁気的性質は一重項—三重項モデルを用いて電導の活性化エネルギーと関連づけられる。

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。