

Title	新規な多段階レドックス型化合物の合成と性質 : 新しい分子性導体の開発を目指して
Author(s)	中塚, 正勝
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33937
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

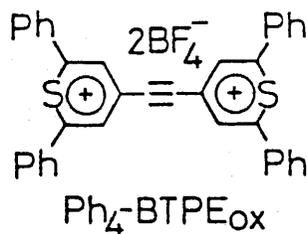
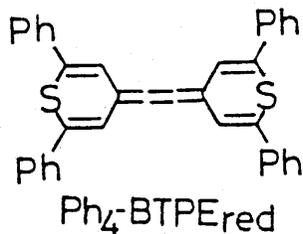
氏名・(本籍)	なか 中	つか 塚	まさ 正	かつ 勝
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6178	号	
学位授与の日付	昭和58年9月28日			
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	新規な多段階レドックス型化合物の合成と性質 ——新しい分子性導体の開発を目指して			
論文審査委員	(主査) 教授 村田 一郎 (副査) 教授 三角 荘一 教授 小田 雅司 教授 高橋 成年			

論 文 内 容 の 要 旨

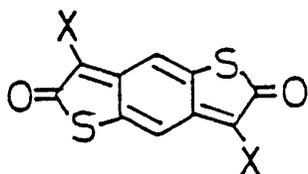
代表的な有機高電導錯体である T T F (tetrathiafulvalene) - T C N Q (tetracyanoquinodimethane) 及び B T P (bithiopyranylidene) - T C N Q 錯体の構成成分は多段階レドックス系という構造特性を有している。すなわち Hünig らの分類に従えば T T F 及び B T P は Weitz 型ドナーであり、T C N Q は Wurster 型アクセプターということになる。新しい高電導錯体の開発を目指した構成成分と錯体との基本的物性間の相関関係を確立するために現在までに数多くの構成分子及びその錯体が合成されてきたが大部分は T T F - T C N Q 錯体をモデルとしたものである。

今回私は広くレドックス系の化学を推し進めることがこの分野の発展には不可欠であり、また新しいタイプのレドックス系を開発しその構造特性を十分に把握することは広く分子集合体の科学の発展につながるものと考え以下の研究を行った。

(i) 新しい Weitz 型ドナーとして B T P を基本とし新しく sp-炭素即ちエテンジリデン基を挿入した $\text{Ph}_4\text{-BTPE}$ (tetraphenyl-bis(thiopyranylidene)ethene) を合成し、さらに二電子酸化型のジカチオン $\text{Ph}_4\text{-BTPEox}$ の単離にも成功した。また $\text{Ph}_4\text{-BTPE}$ は可逆的に二段階の一電子酸化を受ける良好な Weitz 型ドナーであることが判明した。

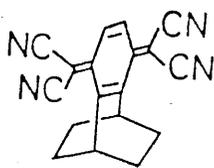


(ii) 新しいレドックス系の開発がこの分野の発展には必要であるが特にアクセプターの合成研究例は少ない。今回は構成成分のフロンティア軌道の対称性が錯体の結晶構造に与える影響を調べる試みとして、アクセプターとしてTCNQ (D_{2h})とは異なるLUMOの対称性を有するBDTQ (benzodithiophene-quinone) (C_{2h})系を考え実際に X_2 -BDTQ ($X=Cl$ 又は Br)を合成した。この系の一電子還元された X_2 -BDTQ^{sem}は不安定ではあるが、その還元電位の値より求めた電子親和力はトリクロロ-p-ベンゾキノンと同程度であり比較的強いアクセプター能を有していることが明らかとなった。

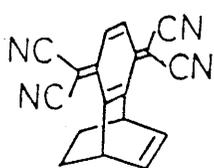


X_2 -BDTQ ($X=Cl, Br$)

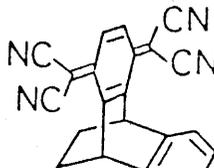
(iii) TTF-TCNQに代表される錯体の電子的特徴は不完全な電荷移動が起っているという点にある。TTF-TCNQ系錯体では構成しているドナー又はアクセプターの強さはその錯体の電荷移動量に大きな影響を与えることが明らかにされてきた。今回は構成分子の立体的要因が錯体の電荷移動量に及ぼす効果を調べる目的で一連の架橋TCNQ誘導体(1)~(4)を用いTTF及びその誘導体との錯体を合成した。IR, Ramanスペクトル法により錯体の電荷移動量 (Z)を求めさらに電子スペクトルを用い錯体の電子状態を調べた。



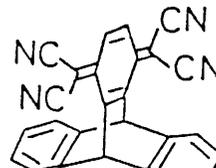
(1)



(2)



(3)



(4)

その結果(1)や(2)のように嵩高い置換基を有するTCNQ誘導体とTTFの錯体は不完全な電荷移動を起こした ($Z=0.7\sim 0.8$) 高電導錯体であることが判明した。また母体TCNQと同程度のアクセプター能を有する架橋TCNQ(3)及び(4)とOMTTF (octamethylene-TTF)及びTMTTF (tetramethylene-TTF)との錯体中では完全な電荷移動 ($Z=1$) が起こっていることが判った。この実験事実は錯体中の電荷移動量を支配している要因としてはドナー又はアクセプターのイオン化ポテンシャル又は電子親和力ばかりでなく、構成分子の立体因子即ちカラム内及びカラム間の分子間距離という要素も存在することを強く示唆しているものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

代表的な有機高電導体である TTF-TCNQ 錯体の構成成分は多段階レドックス系という構造特性をもっている。現在、有機電導体の開発を目指して多くの錯体合成が行はれているが、何れも基本的には TTF-TCNQ 構造をもつものが大部分である。中塚君は、この分野における新しい研究の展開が、一つには新規な構造をもつドナー、アクセプターの開発にあり、また一つには従来の概念にとらわれずに新しい構造修飾をすることにあると考えて研究を行った。

新しい型のドナーとしては、従来知られているビチオピラニリデンの末端基間に 2 個の sp-C を挿入することによって共役を広げかつ分子の高い対称性を保ったまま 2 価イオン状態での分子内クロン反発を減少させ得るとの考えからビスチオピラニリデンエテン系ドナーを合成してその電気化学的性質を検討しビチオピラニリデンよりも良好なドナーであることを見出した。

また、従来アクセプターとして分極率の大きなカルコゲン原子を含む分子は殆んど知られていなかったが、中塚君はベンゾジチオフェンキノンなる分子を設計してこれを合成し、そのジハロゲン誘導体がクロラニルに匹敵する高いアクセプター能をもつことを見出すと共に、TTF との錯体が TTF-TCNQ に近い電導性をもつことを明らかにした。

さらに、錯体の構成成分としては平面 π 電子系が必須であるとする従来の考えに反するような極めて大きな立体的修飾をした TCNQ を 5 種合成した。これらと各種 TTF 誘導体との錯体の物性を検討することによって、電導性発現のための主要条件である錯体中での電荷移動量を支配する因子の一つとして立体効果の重要性を指摘した。なおこれらの錯体の或るものは TTF-TCNQ に匹敵する電導性を示す。

このように中塚君の研究は分子性導体開発のための基本的問題の一部を明かにしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。