

Title	テトラシアノキノジメタン関連化合物の合成研究
Author(s)	山口, 俊郎
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35102">https://hdl.handle.net/11094/35102</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

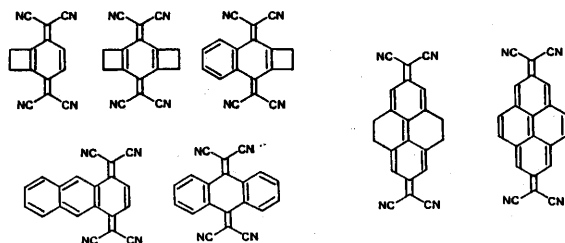
氏名・(本籍)	やま 山	ぐち 口	しゅん 俊	ろう 郎
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6996	号	
学位授与の日付	昭和60年9月26日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	テトラシアノキノジメタン関連化合物の合成研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	三角	莊一	
	(副査)			
	教授	花房	昭静	教授 村田 一郎 教授 小田 雅司

### 論文内容の要旨

テトラシアノキノジメタン (TCNQ) は高い電子受容能力をもち、種々の電子供与体と高い導電性を有する電荷移動錯体を形成する。それらの錯体の中でTCNQ-TTF(テトラチアフルバレン) 錯体は金属に匹敵するような高い電気伝導度を示す。この高導電性の要因は segregated stack と呼ばれる独特な結晶構造と、不完全な電荷移動状態にあると考えられている。

著者は電荷移動錯体の結晶構造及び電子状態に摂動を加えることにより、高導電性錯体を合成し、さらに高導電性を与えるための条件を明らかにすることを目的として、新しい電子受容体の合成を行なった。

新しい電子受容体として、シクロブタン環が縮環したTCNQ、ベンゼン環が縮環したTCNQ及びテトラヒドロピレン、ピレン骨格をもつTCNQ類縁体の合成を行ない、それらの電荷移動錯体について検討した。その結果、シクロブタン環が縮環したTCNQのTTF錯体はTCNQ-TTF錯体に匹敵する高い電気伝導度を示した。また一重のTCNQ系電子受容体とTTFとの錯体について導電性を検討した結果、従来より言われている電子受容体と供与体の第1酸化環元電位の差と導電性の関係以外に、構成分子の大きさ及び形と導電性に相関関係があることを見出し、経験則を提案した。



また、TCNQ及び多種類のTCNQ関連化合物の合成に用いることのできる新しい合成法の検討を行なった。その結果、酸クロライドから2ないし4段階でジシアノメチレン基に変換する方法を見出し、TCNQ及びTCNQ関連化合物の新しい合成法を確立した。

### 論文の審査結果の要旨

Organic metals開発研究における有機合成的アプローチは、従来主としてdonorに集中し、acceptorの開発研究は合成上の困難さもあって比較的例が少なかった。これに着目した山口君は、目標acceptorとしてテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 型化合物類をとりあげ、その合成とCT錯体について以下に述べる秀れた成果をあげた。

山口君が合成したacceptorは、1) シクロブタン環がTCNQ分子に順次縮環したもの、2) ベンゼン環がTCNQに順次縮環したもの、3) ピレンおよびテトラヒドロピレン骨格をもつTCNQ高級類縁体、の三部に大別される。次いでこれらacceptorのCT錯体を合成し、加圧成型試料による電導度測定の結果、この分野の代表的CT錯体である既知のTTF・TCNQにほぼ匹敵する電導度を示すものが2,3見出だされ、単結晶による測定が期待されている。これに反し、世界各国で競って合成研究され、山口君が最初に報告したベンゼン縮環TCNQのCT錯体は半導体程度の電導度しか示さなかった。

山口君は上記多数のTCNQ型acceptorのCT錯体が示す電導度が、高導電性CT錯体の酸化還元電位に基づいてorganic metals出現予測について従来提唱されてきた規則性に必ずしも合致しないことに着目した。そこで、既知TCNQ型acceptorの凡てについて検討の結果、電子状態のみならず、分子の形状、面積と導電性の相関関係に関する実験式を提出し、organic metalのTCNQ型成分に許容される分子の形状、大きさについて興味ある提案を行なった。さらに、山口君はTCNQの新しい合成法開発を検討し、従来法よりも簡便で、かつ毒性のクロルシアンを用いることなく、収率のよい合成法の確立に成功した。

このように山口君の研究は、organic metals開発におけるTCNQ型acceptorについて重要な知見を得たもので、その寄与するところ少なからぬものがあり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。