

Title	Study on Construction and Electrical Conductivity of Inorganic-Organic Molecular Composites in Sulfur-rich Dithiolate Metal Complexes
Author(s)	久保, 和也
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44203
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	く ぼ かず や 久 保 和 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 17796 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Study on Construction and Electrical Conductivity of Inorganic-Organic Molecular Composites in Sulfur-rich Dithiolate Metal Complexes (多硫黄ジチオレート金属錯体による分子性無機/有機コンポジットの創製と導電性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 松林 玄悦 (副査) 教授 野村 正勝 教授 黒澤 英夫 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔 教授 今野 巧

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多硫黄ジチオレート金属錯体による分子性無機/有機コンポジットの創製と導電性に関する研究の成果をまとめたものであり、緒言と本論三章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と関連する従来の研究について概観し、本研究の目的および概要について述べた。

第一章では、多硫黄ジチオレート配位子 (S-S) と窒素-窒素キレート配位子 (N-N) をともにもつ、非対称な極性のある [M(N-N)(S-S)] 型の平面性白金 (II) およびパラジウム (II) 錯体について述べた。まず、これらの金属錯体を新たに合成し、その分光学的性質ならびに酸化還元挙動を明らかにした。さらに、ヨウ素あるいは TCNQ との反応、および電解酸化によって、これらの錯体の酸化体を得た。一つの白金 (II) 錯体酸化体については、その X 線結晶構造解析を行い、結晶中ではジチオレート配位子の硫黄原子による多くの分子間相互作用によって層状の無機/有機コンポジット系が形成されていることを明らかにした。酸化錯体の示す比較的高い電導度を、結晶構造と関連づけて議論した。

第二章では、多硫黄ジチオレート配位子 (S-S) と炭素-窒素キレート配位子 (C-N) をともにもつ、非対称な極性のある [Au(C-N)(S-S)] 型の平面性金 (III) 錯体を新たに合成した。これらの錯体とヨウ素あるいは TCNQ との反応、および錯体の電解酸化によって酸化体を得た。C₈H₄S₈-配位子を含む錯体およびその 0.5 電子酸化体については、それらの結晶構造を明らかにした。結晶中では、いずれの錯体においても硫黄原子の接近による二次元的分子間相互作用に基づく無機/有機コンポジット系であることを明らかにした。これらの酸化体の示す高い電導度を、結晶構造をもとにして議論した。

第三章では、C₆S₈ 骨格に長鎖アルキル基を導入した多硫黄ジチオレート配位子 (S-S) を有する、[Co(S-S)₂] 型のいくつかのコバルト (III) 錯体を合成した。これらの酸化体では、きわめて低い電位でジチオレート配位子中心の酸化が起こることがわかり、また、溶液および固体状態における酸化錯体の会合状態を ESR スペクトルから明らか

にした。 $C_8H_4S_8$ 錯体酸化体は高い電導度を示すが、長鎖アルキル基をもつ錯体酸化体の電導度は低く、アルキル基の会合による効果的な電導経路形成が困難なことがわかった。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究の意義について述べた。

論文審査の結果の要旨

さまざまな金属錯体を用いた電導体が開発され、とくに多くの硫黄原子を含むジチオレート配位子をもつ錯体から高い電導度を示すものが得られている。本論文は、この多硫黄ジチオレート配位子とともに他の電子受容性配位子を有する、新しい分極性の金属錯体ならびに関連錯体を合成し、その酸化体の性状と導電性を検討した結果をまとめたものである。その主な成果は次のように要約される。

(1)多硫黄ジチオレート配位子 (S·S) と窒素-窒素キレート配位子 (N·N) をともに有する、非対称で極性の $[M(N·N)(S·S)]$ 型の平面性白金 (II) およびパラジウム (II) 錯体を合成して、その分光学的性質ならびに酸化還元挙動を明らかにし、さらにヨウ素あるいは TCNQ との反応、および電解酸化によって、これらの錯体の酸化体を得ている。一つの白金 (II) 錯体酸化体については、その結晶構造解析を行い、硫黄原子間の多くの相互作用によって層状の無機/有機コンジット系が形成されていることを明らかにし、酸化錯体の示す比較的高い電導度を、結晶構造と関連づけている。

(2)多硫黄ジチオレート配位子 (S·S) と炭素-窒素キレート配位子 (C·N) をともにもつ、非対称な極性のある $[Au(C·N)(S·S)]$ 型の平面性金 (III) 錯体を合成し、これらの錯体とヨウ素あるいは TCNQ との反応、および錯体の電解酸化によって酸化体を得ている。 $C_8H_4S_8$ 配位子を含む錯体およびその 0.5 電子酸化錯体については、それらの結晶を得て、その結晶構造解析によって、結晶中では硫黄原子の接近による二次元的相互作用に基づく無機/有機コンジット系であることを明らかにし、これらの酸化体の示す高い電導度を、結晶構造と関連づけている。

(3) C_6S_8 骨格に長鎖アルキル基を導入した多硫黄ジチオレート配位子 (S·S) を有する、 $[Co(S·S)_2]$ 型のいくつかのコバルト (III) 錯体を得ている。これらの錯体では、きわめて低い電位でジチオレート配位子中心の酸化が起こることを示し、さらに、溶液および固体状態における酸化錯体の会合状態を ESR スペクトルから明らかにしている。また、 $C_8H_4S_8$ 錯体酸化体は高い電導度を示すが、長鎖アルキル基をもつ錯体酸化体の電導度は低く、アルキル基の会合による効果的な電導経路形成が困難なこと明らかにしている。

以上のように、本論文は、新しい分極性の多硫黄ジチオレート金属錯体ならびに関連錯体を得て、その酸化体の性状と導電性を明らかにしており、金属錯体電導体開発の分野に寄与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。