OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	STUDIES ON ELECTRICALLY CONDUCTIVE CRYSTALS INVOLVING METAL COMPLEXES
Author(s)	植山, 公助
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/719
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【2】

氏名・（本籍）	植山公助（うえやまこうすけ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第6854号
学位授与の日付	昭和60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	**含金属錯体導電性結晶に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教授　田中　敏夫 教授　塩川　二朗　教授　岡原　光男　教授　野村　正勝 教授　永井　利一

論文内容の要旨

本論文は，新しい金属錯体を含む導電性材料の開発という観点から7,7,8,8－テトラシアノパラキノジメタンラジカルアニオン（$TCNQ^{\cdot-}$）塩およびテトラチアフルバレン（$TTF^{\cdot+}$）またはテトラセレナフルバレンラジカルカチオン（$TSF^{\cdot+}$）塩の合成と物性および結晶構造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成っている。

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，種々のかさ高いトリス（β－ジケトナト）シリコニウム（IV）カチオンを含むTCNQ塩を合成し，それらのうち，カチオンとTCNQとの比が1：2，1：2.5および1：3の組成をもつ複雑塩が良好な電導性を示すことを明らかにしている。さらに，トリス（アセチルアセトナト）シリコニウム（IV）－TCNQ（1：2）塩のX線結晶解析を行い，4枚周期のTCNQカラムの存在を明らかにし，電導の異方性と対応づけている。

第2章では，トリス（オキサラト）金属アニオン（金属＝Si，Ge，Sn），ビス（オキサラト）金属アニオン（金属＝Cu，Pt）および分極したシスージアルキルビス（オキサラト）スズアニオン（アルキル＝Me，Et）を含むTTFおよびTSF塩を合成し，かさ高い対アニオンを有する塩においても比較的小さな比抵抗値を有する塩が得られることを見出している。

第3章では，種々のTTFおよびTSF－$[SnR_2Cl_n]^{2-n}$アニオン塩（R＝Me，Et，n＝3，4；R＝Ph，n＝4）を合成し，それらの導電性を測定するとともに，$[TTF][SnMe_2Cl_3]$，$[TTF]_3[SnMe_2Cl_4]$および$[TTF]_3[SnEt_2Cl_4]$の結晶構造を明らかにしている。これら三つの塩のうち，後二者は，TTF三量体が層状に配列した新しい二次元構造を有することを見出すとともに，この二次元層を通じ

ての電導機構を明らかにしている。

第4章では，〔TTF〕$_3$〔$PtCl_6$〕を単離し，X線結晶解析を行い，ＴＴＦ三量体からなる二次元電導体であること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，金属錯体カチオンあるいはアニオンを含む導電性ＴＣＮＱ，ＴＴＦおよびＴＳＦ塩の合成と基礎物性ならびに結晶構造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) 初めてのケイ素を含むＴＣＮＱ塩としてトリス（β－ジケトナト）シリコニウムーＴＣＮＱ塩を合成し，かさ高いカチオンを用いても有効なＴＣＮＱカラムが形成され，すぐれた導電性を示すことを見出している。さらに，X線結晶解析の結果から，電導の異方性を明らかにしている。

(2) かさ高いトリス（オキサラト）金属錯体アニオンを含むＴＴＦまたはＴＳＦの単純塩ならびに複雑塩を合成し，分子スペクトルからＴＴＦまたはＴＳＦのカラム構造と電導機構との関係を明らかにしている。

(3) いくつかのジオルガノススクロリドアニオンのＴＴＦおよびＴＳＦ塩を単離し，その結晶構造と電導性を対応づけている。特に〔TTF〕$_3$〔R_2SnCl_4〕（R＝Me，Et）ではＴＴＦは三量体として存在し，さらにそれが層状に配列した新しい二次元構造を持ち，この二次元層を通しての良好な電導性を明らかにしている。

(4) 〔TTF〕$_3$〔$PtCl_6$〕の合成とX線結晶解析を行い，この塩が良好な電導性を持つ二次元電導体であることを示している。

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のあるものと認める。