

Title	SYNTHESES, STRUCTURES, AND PROPERTIES OF NEW MULTI-CHALCOGEN TTF DERIVATIVES, THEIR CHARGE-TRANSFER COMPLEXES AND ION-RADICAL SALTS
Author(s)	中野, 英之
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3054369">https://doi.org/10.11501/3054369</a>
DOI	10.11501/3054369
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	なかのひてゆき 中野英之
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 9754 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 26 日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	SYNTHESES, STRUCTURES, AND PROPERTIES OF NEW MULTI-CHALCOGEN TTF DERIVATIVES, THEIR CHARGE- TRANSFER COMPLEXES AND ION-RADICAL SALTS (多数の カルコゲン原子を有する新規 TTF 誘導体およびそれらの電荷移 動錯体ならびにイオンラジカル塩の合成, 構造および性質) (主査)
論文審査委員	教授 城田 靖彦 教授 柳田 祥三 教授 横山 正明 教授 高椋 節夫 教授 新原 皓一

### 論文内容の要旨

本論文は、新規な高導電性有機物質の開発を目指して、分子内に多数のカルコゲン原子を有する新規テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体、およびそれらを電子供与体とする電荷移動錯体ならびにイオンラジカル塩を合成し、それらの構造と物性の相関を明らかにすることを目的として行った研究結果をまとめたものであり、序論、本論 3 章および総括からなっている。

序論では、本研究の意義、目的および研究内容の概要について述べている。

第 1 章では、分子内に多数のカルコゲン原子を有する新規な対称型ならびに非対称型 TTF 誘導体を 10 種類合成している。また、得られた TTF 誘導体の電子供与性ならびに on-site クーロン反発エネルギーをサイクリックボルタンメトリーにより調べ、とくにカルコゲン原子を 12 個を含むようになると on-site クーロン反発エネルギーが小さくなることを明らかにしている。

第 2 章では、新規 TTF 誘導体を電子供与体とする電荷移動錯体およびイオンラジカル塩を合成し、これらが高い導電性を有することを明らかにしている。合成した電荷移動錯体のなかでテトラシアノキノジメタン錯体の高い導電性は、赤外吸収スペクトルから見積もった電荷移動量の値から合理的に説明できることを示している。また、合成したイオンラジカル塩のうちのいくつかは、極低温 (4.2 K) まで金属状態を維持することを見い出している。

第 3 章では、いくつかの新規 TTF 誘導体ならびにイオンラジカル塩の結晶構造解析を行い、またその結果をもとにバンド計算を行っている。イオンラジカル塩の結晶内には電子供与体分子によるカラムが形成されており、カラム間には多数の van der Waals 半径の和より短い分子間 S-S 接触が存在することを明らかにしている。非対称型 TTF 誘導体である 4, 5-エチレンジチオ-4', 5'-ビニレン

ジチオテトラチアフルバレンの  $\text{PF}_6$  塩,  $\text{AsF}_6$  塩のバンド構造を対応する対称型 TTF 誘導体の  $\text{PF}_6$  塩のバンド構造と比較し, 分子の構造の変化に対応して次元性が変化していくことを示している。また, 4, 5-エチレンジチオ-4', 5'-(2-オキサトリメチレンジチオ)テトラチアフルバレンの  $\text{IBr}_2$  塩が極低温 (4.2K) まで金属状態を維持するのは, その電子構造がかなり二次元的であり, 擬一次元電導体に特有な金属-絶縁体転移が抑制されるためであることを考察している。

総括では, 本研究で得た知見をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

導電性有機錯体は低次元性に基づく特異な電子的挙動を示すため興味もたれており, 活発に研究がなされている。

本論文は, 新規な高導電性有機物質の開発を目指して, 分子内に多数のカルコゲン原子を有する新規テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体, およびそれらを電子供与体とする電荷移動錯体ならびにイオンラジカル塩を合成し, それらの構造と物性の相関を明らかにすることを目的として行った研究結果をまとめたものであり, その成果を要約すると次のとおりである。

- 1) 高導電性有機錯体の開発の観点から, 分子内に数多くのカルコゲン原子を有する10種類の新規な対称型ならびに非対称型 TTF 誘導体の合成に成功している。また, 分子内にカルコゲン原子を多数含むようになると on-site クーロン反発エネルギーが小さくなることを明らかにしている。
- 2) 合成した TTF 誘導体を電子供与体として, 高い室温電導度を有する多くの新規な電荷移動錯体およびイオンラジカル塩の合成に成功している。それらの中で, いくつかのイオンラジカル塩については, 極低温 (4.2K) まで金属相を維持することを見いだしている。
- 3) いくつかの新規 TTF 誘導体ならびにそれらのイオンラジカル塩の結晶構造解析を行い, またその結果をもとにバンド計算を行って, 構造と物性の相関を明らかにしている。イオンラジカル塩の結晶内には電子供与体分子によるカラムが形成されており, カラム間には多数の van der Waals 半径の和より短い分子間 S-S 接触が存在することを明らかにしている。また, TTF 誘導体の分子構造とそのイオンラジカル塩結晶の電子構造との相関について, 重要な知見を得ている。4, 5-エチレンジチオ-4', 5'-(2-オキサトリメチレンジチオ)テトラチアフルバレンの  $\text{IBr}_2$  塩が極低温 (4.2 K) まで金属状態を維持するのは, その電子構造がかなり二次元的であり, 擬一次元電導体に特有な金属-絶縁体転移が抑制されるためであることを考察している。

以上のように, 本論文は新規 TTF 誘導体の合成に成功するとともに, それらの電荷移動錯体およびイオンラジカル塩が高い導電性を有することを明らかにしている。またそれらの構造と物性の相関について重要な知見を得ており, 有機固体化学, 有機材料化学の発展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。