

(続紙 1)

京都大学	博士(理学)	氏名	大竹 研一
論文題目	Studies on the Dimensional-Extended Halogen-Bridged Mixed-Valence Transition-Metal Complexes: Neutral-Chains and Nanotubes (次元拡張型ハロゲン架橋混合原子価遷移金属錯体の研究: 中性鎖およびナノチューブ)		
(論文内容の要旨)			
<p>一次元ハロゲン架橋混合原子価遷移金属錯体(MX-chain)は、金属のd_{z^2}軌道とハロゲンのp_z軌道からなる孤立した一次元電子系を有しており、その構成要素の置換により電子状態を系統的に制御できることから、長年盛んに研究が行われてきた化合物群である。近年、次元交差領域における物性開拓の観点から、MX-chainを拡張して複数の一次元鎖を結合した二本鎖ladder型(MX-ladder)や四本鎖tube型(MX-tube)のMX錯体群が合成され、鎖の本数に依存した新しい電子状態が見出され注目が集まっている。本研究では、低次元電子系における新電子相の開拓の観点から、隣接鎖同士の距離が短い中性鎖型のMX-chain錯体、及び種々の開口径を有するMX-tube錯体の系統的な物質開発と電子状態・物性評価を行った。</p> <p>まず、中性鎖型のMX-chainの電子状態の評価について取り組んだ。中性鎖型MX-chainはその鎖間にカウンターイオンを持たないことから強い鎖間相互作用が生じることが期待されるが、報告例が極めて少なく、構造と電子状態及びそれらの相関に関しては不明であった。本研究において申請者は、シアン化物イオンを面内配位子として導入した架橋ハロゲン種の異なる種々の新規中性鎖型MX-chain錯体を合成し、その結晶構造解析に成功した。これまでに報告例のあるカチオン性鎖型の一般的なMX-chain錯体では、金属-金属間に存在する架橋ハロゲン化物イオンの中心位置からの歪みの大きさと原子価間電荷移動のバンドギャップには相関があることが知られているが、得られた中性鎖型のMX-chain錯体では鎖間相互作用の増大により、従来のカチオン性鎖型のMX-chainよりも大きなバンドギャップを有していることを明らかにした。</p> <p>次に、開口径の異なる種々のMX-tube錯体の系統的合成と、電子状態及び物性評価を行った。申請者は、構成要素の置換によって混合金属型のMX-tube錯体や種々の面内有機分子を有するMX-tube錯体群を合成し、それらの結晶構造及び電子状態の検討を行った。その結果、先に示した金属-金属間の架橋ハロゲン化物イオンの中心位置からの歪みの大きさと原子価間電荷移動のバンドギャップの大きさを比較することで、MX-tube錯体の電子状態がMX-chain錯体やMX-ladder錯体とは大きく異なることを見出した。さらに、pyrazineを面内配位子として有するMX-tubeにおいては、従来のMX化合物では報告例のない、平均原子価状態と混合原子価状態の間で揺らいだ特異な電子状態が室温付近で実現していることを見出した。さらに申請者は、MX-tubeの疎水細孔中の水分子の静的及び動的な特性についてインピーダンス測定やNMR測定等の種々の測定手法を用いて詳細に検討を行った。疎水細孔中の水はバルクとは全く異なる特性を示すことが知られており、近年、理論・実験の両面から盛んに研究がなされているものの、構造やそのプロトン伝導性について直接的な実験例はなかった。申請者はMX-tube錯体に注目し疎水細孔中における特異な水クラスター形成や高いプロトン伝導性を実験的に観測することに初めて成功した。また、MX-tubeの疎水細孔中の水が連続的な固液相転移挙動を示すことを明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究で申請者は、次元交差領域における新奇物性開拓の観点から、孤立した一次元電子系を有することで知られる一次元ハロゲン架橋混合原子価錯体(MX-chain)を基盤とした種々の中性鎖型MX-chain錯体、及び、四本鎖型MX-tube錯体を新規に合成し、その結晶構造、電子状態、並びに物性について検討を行った。

まず申請者は、同形構造を有する三種の中性鎖型のMX-chain錯体のPt(dach)(CN)₂X (dach = 1,2-diaminocyclohexane; X = Cl, Br, I)を新規に合成し、構造及び電子状態についての系統的な検討を行い、中性鎖型錯体では一般的なカチオン性鎖型錯体と比較して大きなバンドギャップを有することを見出した。また、中性鎖型錯体では、カウンターイオンを持たないことによる鎖間相互作用の増大がバンドギャップの増大に寄与していることを明らかにしている。次に、四本鎖MX-tube錯体の構成要素の置換による電子状態及び物性の系統的な評価を目的として、混合金属型のMX-tube錯体、[M(dach)(CN)X]₄(NO₃)₄ (M = Pt, Pd_{0.5}Pt_{0.5}, X=Cl, Br, I)の合成を行い、結晶構造及び電子状態についての検討を行っている。その結果、四本鎖MX-tube錯体では、電子状態がMX-chain錯体や二本鎖MX-ladder錯体とは異なる電子状態を有することを初めて明らかにしている。

続いて、4本鎖MX-tube錯体系における更なる系統的な制御を目的として、有機配位子の長さの違いに起因した種々の開口径を有するMX-tube錯体、[Pt(dach)(pz)Br]₄(SO₄)₄ (pz = pyrazine)、[Pt(dach)(bpy)Br]₄(SO₄)₄ (bpy = 4,4'-bipyridine)と[Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (en = ethylenediamine; bpb = 1,4-bis(4-pyridyl)benzene; X = Br, Cl)を新規に合成し、結晶構造と物性について検討している。放射光X線を駆使した詳細な結晶構造解析により、MX-tube錯体の開口径を幅広く制御可能であることを実証した。このうち、[Pt(dach)(pz)Br]₄(SO₄)₄では、温度可変光学測定の結果から、白金を用いたMX化合物ではこれまでに報告例がないモット・ハバード状態(MH: -Pt³⁺-Br-Pt³⁺-Br-)に非常に近い、弱い混合原子価状態が室温付近で発現していることを明らかにしている。

さらに、[Pt(dach)(bpy)Br]₄(SO₄)₄と[Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (X = Br, Cl)においては、単結晶X線結晶構造解析の結果、有機分子に囲まれた疎水性細孔中にバルク状態とは全く異なる特異な水分子クラスターが形成されることを見出し、疎水性空間に閉じ込められた水分子が示す静的及び動的物性に関しても詳細な検討を行っている。その結果、交流インピーダンス測定、固体¹H-NMR測定、並びにDSC測定等により、非常に高いプロトン伝導性及び連続的な水の固液相転移挙動といった現象の観測に成功している。疎水性のナノ空間に取り込まれた水分子については、理論・実験両面で盛んに研究されているが、均一の径を有する疎水性ナノ細孔の設計が難しいことから、実験的に詳細に解析できた例は極めて珍しく、本研究はこの領域の化学や物理を切り開いて行く上で非常にインパクトの大きな成果であるといえる。

以上のことから、本研究では次元交差領域に位置する多種多様なMX型化合物の合成に成功し、その電子状態だけでなく特異な物性を見出すことで低次元電子系における新たな研究分野を切り拓くことに成功している。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年7月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降