

学位論文の要約

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)

氏名 大竹 研一

序論

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 p_z 軌道からなる理想的な一次元電子系を有することや、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、化学及び物理の両面から長年盛んに研究が行われてきた。近年、次元クロスオーバー領域における物性開拓の観点から、複数の一次元鎖を結合した二本鎖 ladder 型や四本鎖 tube 型の 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たことから注目が集まっている。特に四本鎖 tube 型の MX-tube においては、骨格の電子状態の興味に加えて、他の系では設計の難しい疎水的な環境を有する一次元ナノ細孔をするため、近年注目されている細孔中の物質のダイナミクスの研究への展開も期待できる。本研究では、MX-chain を基盤とした次元拡張型の MX 錯体に注目し、化学的及び物理的手法の両方を駆使しながら、次元性クロスオーバー領域における新規物質及び新奇物性の開拓を目指した。

中性鎖型 MX-chain 錯体の合成、構造及び電子状態

申請者は鎖間相互作用が MX-chain の電子物性に与える影響について検討することを目指し、同形構造を有する三種の中性鎖型の MX-chain 錯体 $\text{Pt}(\text{dach})(\text{CN})_2\text{X}$ (dach = 1,2-diaminocyclohexane; X = Cl, Br, I) を新規に合成した。単結晶 X 線構造解析、Raman 測定及び拡散反射測定の結果から骨格の電子状態が白金の二価と四価からなる電荷密度波状態 (CDW : $\dots \text{Pt}^{2+} \dots \text{X} - \text{Pt}^{4+} - \text{X} \dots$) がわかった。MX-chain 錯体においては、架橋ハロゲンの近接白金ハロゲンの中心位置からの歪みの大きさの度合いと白金の原子価間電荷遷移バンドギャップの大きさには明確な相関があることがよく知られている。そこで、合成した中性鎖の MX-chain の構造とバンドギャップの関係に関して詳細に検討したところ、カチオン鎖の MX-chain 錯体で得られる相関と明確に異なっていることが明らかになり、鎖間の相互作用の影響でバンドギャップが大きくなる傾向があることが示唆された。

四本鎖 MX-tube 錯体[M(dach)(CN)X]₄(NO₃)₄ (M = Pt, X = Br; M = Pd_{0.5}Pt_{0.5}, X=Cl, Br, I)の合成、構造及び電子状態

申請者は二つの単核の金属錯体から四本鎖チューブ骨格を自己集合的に組み上げる手法を見出し、四本鎖 MX-tube にパラジウムを導入した白金-パラジウム混合金属錯体 [Pd_{0.5}Pt_{0.5}(dach)(CN)X]₄(NO₃)₄ (X=Cl, Br, I)を合成した。単結晶 X 線結晶構造解析からシアニ化物イオンにより、4本のMX鎖が結合した四角柱型のtube構造を形成していることを明らかにした。また、同形構造を有する四本鎖MX-tube[Pt(dach)(CN)Br]₄(NO₃)₄も合成し、これらの電子状態及び物性について詳細に検討した。結晶構造、及び各種の光学測定から、これらのMX-tubeを構成する1本のMX鎖の電子状態は電荷密度波状態(CDW: ... M²⁺ ... X-Pt⁴⁺-X ...) (M = Pd, Pt)であることがわかった。また混合金属型のMX-tubeにおいては構成要素である架橋ハロゲンを変えることによって光学バンドギャップエネルギーの値を2.2 eV から4.0 eV まで幅広く変化させることができた。

5 Å の開口径を有する四本鎖 MX-tube 錯体[Pt(dach)(pz)Br]₄(SO₄)₄の合成、構造及び電子状態

架橋配位に pyrazine を導入した小さな開口径(<5 Å)を有する四本鎖MX-tube型白金錯体 [(dach)Pt(pz)Br]₄(SO₄)₄ を新規に合成し、その構造と電子状態について調べた。単結晶 X 線結晶構造解析から架橋配位子 pz により、4本のMX鎖が結合した四角柱型のtube構造を形成していることを明らかにした。結晶構造解析、XPS、拡散反射及び温度可変 Raman スペクトル測定の結果から、tubeを構成するMX鎖内の電子状態は低温では電荷密度波状態(CDW: ...Pt²⁺...Br-Pt⁴⁺-Br...)である一方、室温付近ではCDW状態に特徴的な共鳴 Raman の強度が弱くなっており電子状態がモット・ハバード状態(MH: —Pt³⁺—Br—Pt³⁺—Br—)に近くなることが示唆された。一方で pz の架橋による効果についての検討のために同じ架橋配位子・架橋ハロゲン・カウンターアニオンを有する二本鎖MX-ladder錯体 [{Pt(dien)Br}₂pz](SO₄)₂ (dien = ethylenediamine)も新規に合成を行い電子状態を調べたがCDW状態であった。白金をもちいたMX錯体はこれまで物理的及び化学的な圧力の印加等も試みられたがCDW状態しか見つかっていなかった。四本鎖構造の形成によって基底状態の電子状態を大きく変調できたという本結果は、次元クロスオーバー領域の物性開拓に新たな知見を与えるものである。

10 Å の開口径を有する四本鎖 MX-tube 錯体[Pt(dach)(bpy)Br]₄(SO₄)₄の合成と構造及び、細孔中に閉じ込められた水の挙動

疎水性のナノ空間に取り込まれた水分子の示す静的及び動的特性はバルクとは大きく異

なっていることが知られており、近年、理論・実験両面で盛んに研究されている。特に一次元ナノ細孔における水分子の挙動は、生体膜のチャネルタンパク質におけるプロトンや物質の移動のモデルとしても非常に重要である。しかし、均一の径を有する疎水性ナノ細孔は設計が難しく理論研究に比べ実験が進んでいない。申請者は、疎水性の空孔を持ち、かつ、高い設計性を有する系として 4 本鎖 MX-tube 錯体 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4$ を新規に合成し、単結晶構造解析及び各種光学測定から構造及び電子状態について明らかにした。さらに、その細孔中に閉じ込められた水について調べたところ、開口径 10 \AA の疎水性のナノ細孔中で 200 K 以下の温度では水がテトラマーとオクタマーから形成される特異的なクラスター構造をとることを見出した。さらに、この MX-tube のプロトン伝導性について調べたところ、加湿条件下において 10^{-2} Scm^{-1} の超プロトン伝導性を示すことがわかった。種々の固体 NMR 測定及び ab initio 計算からプロトン伝導の機構について詳細に検討した結果、この高いプロトン伝導性が骨格アミンに由来するプロトン源と良いプロトン伝導パスの存在によるものであることが示唆された。さらに、DSC 測定、温度可変プロトン伝導度測定、温度可変固体 NMR 測定から細孔中の水が連続的な相転移挙動を示すという特異的な挙動も示唆された。

15 Å の開口径を有する四本鎖 MX-tube 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpb})\text{X}]_4(\text{SO}_4)_4$ (X = Br, Cl)の合成、構造及び電子状態

大きな開口径(ca. 1.5 nm)を有する 4 本鎖 MX-tube 型白金錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpb})\text{X}]_4(\text{SO}_4)_4$ (en = ethylenediamine; X = Br, Cl)を新規に合成した。単結晶 X 線構造解析によりこれらが 4 本の MX 鎖が bpb により架橋された 4 本鎖の tube 構造を形成していることが確認された。各種光学測定を行ったところ、tube を構成する 1 本の MX 鎖の電子状態は CDW 状態($\dots \text{Pt}^{2+} \dots \text{Br} - \text{Pt}^{4+} - \text{Br} \dots$)にあることが示唆された。大きな疎水細孔を有することから、各種の吸着質に対して吸着測定を行ったところ選択的な吸着挙動を示すことがわかった。特に水に対する吸着挙動はヒステリシスを伴った階段状の特徴的な吸着挙動を示し、大きな開口径の疎水項に予測されている挙動を再現した。また、単結晶構造解析から細孔中の水が特徴的なクラスター構造を形成することを明らかにした。インピーダンス測定を行ったところ、加湿下において比較的高いプロトン伝導性が見られ、さらに DSC 測定、温度可変プロトン伝導度測定、温度可変固体 NMR 測定から細孔中の水が連続的な相転移挙動を示すという特異的な挙動も示唆された。