

学位論文の要約

題目 Elucidation of Structure-Property Relationship Based on Multinuclear Metal Complexes and Development into Metal Complex Nanotubes

(多核金属錯体を基盤とした構造-物性相関の探索と金属錯体ナノチューブへの展開)

氏名 青木健太郎

序論

多核金属錯体は、複数の金属イオンと配位子からなり、ディスクリートな錯体から MOF に代表される無限構造まで多様な構造をとる点が特徴の一つである。これに加えて、金属間の相互作用などを介した物性発現、さらには構成要素を置換することによる物性の精密制御が可能であり、構造-物性相関の探索および機能性材料の開発を行う上で最適な対象として活発に研究が進められている。本研究では、多核金属錯体の中で特に設計性・機能性の点で注目を集めている (i) 一次元に金属イオンが配列したストリング型錯体、(ii) 環状に金属イオンが集積した環状金属錯体、(iii) 環状金属錯体をハロゲン分子で酸化的に重合して合成される金属錯体ナノチューブに着目した。これらの錯体を合目的的に設計し、その構造の詳細な検討、さらには構造と電子状態・電気化学特性・磁性・プロトン伝導性やその伝導機構などの物性との相関関係を探索した。

ダイマー化したストリング型錯体の構造・電子状態および磁気特性

3つの Ni イオンが 1 次元に配列したストリング型錯体とヨウ素を反応させて、Ni 3 核ユニット 2 つがハロゲンで架橋されたダイマー錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析からその構造を明らかとした。これは、ダイマー構造を有するストリング型錯体が単離され、構造が決定された初の例である。また、Raman および電子吸収スペクトル測定、さらに密度汎関数法を用いた理論計算から、ダイマー錯体に特有の振動モードおよび電子吸収帯を確認した。さらに、ダイマー錯体が固体状態において head-to-tail 型で一次元に配列することによって、ダイマー錯体内のみならずダイマー錯体間においても反強磁性的な相互作用を有することが温度可変磁化率測定から明らかとなった。特に、ダイマーユニット間の磁気的相互作用はストリング型錯体として初めて観測されたものであり、ストリング部位を連結した効果を実証した。

環状三角形錯体の合成およびゲスト分子の Induced-fit 型で包接による共結晶化

60 度の配位角を有する平面配位子 4,7-phenanthroline とパラジウム錯体 $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ または Br) を用いて環状三角形錯体を合成し、単結晶 X 線回折測定から三角形構

造を確認した。結晶構造を詳細に検討すると、 $X-Pd-X$ 部位が三角形ユニットの積層方向に対して傾いていることに由来して、固体状態において 2 枚の三角形ユニットから構成される 2 種類の空隙を有することが分かった。驚くべきことに、この 2 種類の空隙中には、極性分子の DMF 2 分子と非極性分子の Et_2O 1 分子が induced-fit 型で別々に包接されていることが明らかとなった。また、三角形ユニットとゲスト分子の間には、極性分子の DMF とは双極子-双極子相互作用が、非極性分子の Et_2O とは水素結合がそれぞれはたらくことが示唆され、これらの相互作用を Hirshfeld 表面解析から可視化した。さらに、双極子-双極子相互作用を介してゲスト分子を包接することで共結晶が得られた知見を応用して、三角形錯体が DMSO や 2-pyrrolidone といったカルボニル基を有するゲスト分子を Induced-fit 型で包摂し、共結晶を形成することが明らかとなった。

電子アクセプター部位を導入した環状四角形錯体の構造および無機鉱物との構造類似性

電子アクセプター性を有する直線配位子と *cis* 位をキャップした Pt 錯体から、電子授受能を有する環状四角形錯体を合成した。サイクリックボルタンメトリー測定から、四角形ユニットあたり 8 電子の可逆な電子授受能を有することを明らかとした。また、単結晶 X 線回折測定から、この錯体が一辺約 2.6 nm の正方形構造をとり、これまでに構造解析された Pt の環状四角形錯体の中で最大であることを見出した。また、電子アクセプター性の配位子を導入することで、結晶構造中には四角形ユニット間に水素結合や lone pair $\cdots\pi$ 相互作用といった多点の相互作用が生じていることが分かった。これらの相互作用に由来して、四角形ユニットは高い対称性で積層し、Pd や Pt の環状四角形錯体としては例外的に立方晶で結晶化することが示唆された。さらに、結晶構造を詳細に検討した結果、四角形錯体の重心、アニオンおよび空隙のサイトが、自然鉱物である加藤柘榴石の高圧相の各サイトと 1 対 1 に対応づけられることを明らかにした。これは、環状金属錯体と無機化合物の間の構造類似性が見出された初の例であり、構造-物性相関においても両分野を繋ぐ契機となりうる点で重要である。

フッ素修飾した金属錯体ナノチューブにおける高プロトン伝導性の発現と伝導機構の解明

燃料電池のプロトン交換膜として実用される Nafion は、構造をフッ素で置換基修飾することによって撥水性が付与され、超プロトン伝導性が実現されている。これに着想を得て、金属錯体ナノチューブをフッ素修飾して細孔の疎水性を向上させ、細孔内に包接された水分子間の水素結合ネットワークを強化することで超プロトン伝導性の発現を目指した。フッ素で置換基修飾した環状四角形錯体を臭素分子と反応させ、四角形錯体を酸化的に重合することで四角柱状の形状を有する金属錯体ナノチューブを合成した。Raman 分光測定、拡散反射スペクトル測定、XPS 測定、XAFS 測定を通して、このナノチューブの電子状態が電荷密度波状態 ($-Br\cdots Pt^{II}\cdots Br-Pt^{IV}-Br\cdots$) にあることを明らかとした。また、このナノチューブ内の細孔は、水やアルコール分子を選択的に吸着することを見出した。さらに湿度可

変交流インピーダンス測定および湿度可変 PXRD 測定の結果、相対湿度 70%以上の高湿度領域において疎水性ナノ細孔内に水分子が包接され、水素結合ネットワークを形成することでプロトン伝導度の顕著な向上が見られた。25 °C、相対湿度 95%におけるプロトン伝導度 ($2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) は、同条件下における無置換体と比較して約 4.5 倍大きく、フッ素置換による効果を実証した。また、温度可変インピーダンス測定および Arrhenius プロットのフィッティングから、プロトンは疎水性ナノ細孔中で水分子が形成する水素結合ネットワーク中を Grotthuss 機構で伝導することが示唆された。さらに、細孔内のプロトンの拡散について ^1H PFG NMR 測定から検討した結果、プロトンはナノ細孔方向には速く、チューブ間では遅く拡散する異方的な挙動を示すことが示唆された。特に、ナノ細孔方向の拡散係数 (25 °C、相対湿度 95%の条件下 $2.95 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) は Nafion に匹敵することが分かった。

また、DSC 測定や温度可変 ^1H NMR 測定から、この疎水性ナノ細孔中に包接された水の固液相転移は 190 K 付近から 130 K までの広い温度範囲で起こることが示唆され、バルク状態の水の固液相転移の振る舞いとは大きく異なることが明らかとなった。さらに、低温における交流インピーダンス測定の結果と比較することで、固液相転移に伴う水分子の運動の凍結とプロトン伝導性との間の明瞭な相関関係を見出した。