

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	青木 健太郎
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>多核金属錯体は二核錯体、三核錯体等の有限構造から多孔性配位高分子に代表される無限構造まで多彩な構造および設計性を有し、金属間の相互作用などに由来した特異な電子・磁気物性の発現や構成要素の置換による物性の精密制御が可能であることから、機能性材料の開発を行う目的で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も特に設計性・機能性の点で注目されるストリング型錯体および環状金属錯体の新規合成、さらにこれらの錯体の高次構造に由来した機能開拓を目的とした。その結果、ダイマー化したストリング型錯体におけるダイマー特有の電子吸収や磁氣的相互作用、環状金属錯体における多点の相互作用が誘起したゲスト包接能や無機鋳物との構造類似性、さらに細孔表面をフッ素修飾した金属錯体ナノチューブにおける疎水性の向上と高プロトン伝導性を明らかにした。</p>			
(1) <u>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</u>			
<p>Niの3核ストリング型錯体とヨウ素を反応させて、Niの3核ユニット2つが塩素イオンで架橋されたダイマー型の錯体を合成し、単結晶X線回折測定からその構造を明らかにした。本錯体は複数のストリング部位が連結され、その構造が決定された初の例である。また、Ramanおよび吸収スペクトル測定、さらに密度汎関数理論計算から、架橋塩素イオン周りのNi-Cl伸縮モード、連結された三核ユニット間における電子遷移が観測された。さらに、本錯体が結晶状態においてhead-to-tail型で一次元に配列することに由来して、ダイマー錯体内および錯体間において反強磁性的な相互作用を有することを磁化率測定から明らかにした。</p>			
(2) <u>新規環状三角形錯体の合成およびゲスト包接能</u>			
<p>60度の配位角を有する平面配位子とPd錯体から環状三角形錯体を合成し、単結晶X線回折測定からその構造を確認した。本錯体では、固体状態において2枚の三角形ユニットからなる2種類の空隙が形成され、N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)とジエチルエーテル(Et_2O)が別々に包接されていることが明らかとなった。各空隙において、三角形ユニットとゲスト分子の間には、極性分子のDMFの間には双極子-双極子相互作用が、非極性分子のEt_2Oの間には水素結合がそれぞれはたらき、異なる相互作用で空隙の形状が変化することで、ゲスト分子を別々に包接することが示唆された。また、これらの相互作用をHirshfeld表面解析から可視化することに成功した。</p>			
(3) <u>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と無機鋳物との類似性</u>			
<p>電子アクセプター性を有する直線配位子と<i>cis</i>位をキャップしたPt錯体から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、四角形ユニット当たり8電子の受容能を持つことが明らかとなった。また、単結晶X線構造解析から、結晶構造中には四角形ユニット間に水素結合やlone pair...π相互作用といった多点の相互作用が生じる結果、従来のPdやPtの環状四角形錯体と比較して対称性の高い立方晶の空間群で結晶化することが明らかになった。さらに、結晶構造を詳細に検討し、同じ空間群で結晶化する加藤柘榴石との構造類似性を見出した。</p>			
(4) <u>細孔表面を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</u>			
<p>フッ素で置換基修飾した配位子を用いて環状四角形錯体を合成し、臭素により酸化的に重合して正方柱型の金属錯体ナノチューブを合成した。25 °Cおよび相対湿度95%における本錯体のプロトン伝導度はフッ素置換していない無置換型の金属錯体ナノ</p>			

チューブと比較して約5倍大きいことが分かった。これは、ナノ細孔表面にフッ素を露出したことでナノ細孔の疎水性が向上し、細孔中においては取り込まれた水分子の水素結合ネットワークを介してプロトンがスムーズに拡散できるようになったためだと考えられる。また、示差走査熱量測定や固体核磁気共鳴分光測定から、疎水性ナノ細孔中に包接された水の固液相転移が連続的に起こることが示唆され、バルク状態の水の相転移挙動と全く異なることも見出した。

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、機能性材料を開拓する上で最適な物質群である多核金属錯体、特にストリング型錯体および環状金属錯体に関する研究を行っている。その結果、ダイマー化したストリング型錯体におけるダイマー構造に特徴的な電子吸収・振動モードと磁氣的相互作用、また環状金属錯体においては多点の分子間相互作用に由来したゲスト包接能や無機鉍物との構造類似性、そして、内空間をフッ素修飾した金属錯体ナノチューブにおいて疎水性の向上と高プロトン伝導性を明らかにしている。

まず、申請者はダイマー型のNiの六核ストリング型錯体を合成し、その構造およびダイマー化したことによる電子状態や磁気特性への効果を詳細に検討している。従来、金属イオンの数や種類を変えたストリング型錯体の物性探索が行われてきたが、本研究では複数のストリング部位をハロゲンで連結した錯体を合成し、その構造を同定した点で意義深い。さらに、ダイマー錯体の三核ユニット間の電子遷移やダイマー錯体内および錯体間の反強磁性的な相互作用といった、従来のストリング型錯体にはないダイマー構造固有の物性を明らかにしている。

続いて申請者は、種々の新規環状金属錯体を合成し、ゲスト分子包接能や無機鉍物との構造類似性を見出している。環状三角形錯体においては、三角形ユニットがゲスト分子を包接して共結晶化することを見出している。ホスト-ゲスト相互作用を検討した結果、分子間相互作用の違いで二枚の三角形ユニットからなる空隙の形状を変化させ、二種類のゲスト分子を別々に取り込むことを明らかにしている。また、電子アクセプター性の配位子とPt錯体から環状四角形錯体を合成した。dpndiを導入することで四角形ユニット間に多点の相互作用が生じ、PdやPtの環状四角形錯体としては特異な立方晶での結晶化が確認されている。さらに、結晶構造中の構成要素と高圧相の加藤柘榴石との間に構造類似性を見出している。本研究は環状金属錯体と無機化合物の間の構造類似性を初めて見出した例であり、第二高調波発生や誘電性などの物性が今後期待されるものである。

さらに、申請者はフッ素置換した配位子を用いて新規の金属錯体ナノチューブを合成した。得られたナノチューブは、フッ素置換していないナノチューブよりも高いプロトン伝導度が観測され、ナノ細孔の表面をフッ素修飾したことによる疎水性の向上を明らかにしている。また、疎水性ナノ細孔中に包接された水は、バルクとは大きく異なる固液相転移挙動を示すことを見出している。本研究のように、疎水性ナノ細孔の疎水性を制御し、細孔中に閉じ込められた水分子の静的・動的な物性を実験的に観測した例は極めて少ない。本研究は、ナノ細孔中に包接された水分子に関する理解を深める上でインパクトの大きな成果であると言える。

以上、本研究では種々の多核金属錯体を基にした高次構造体を構築し、機能探索を行った。ダイマー化したストリング型錯体においてダイマー固有の電子遷移や反強磁性的な相互作用、環状金属錯体における多点の分子間相互作用に由来したゲスト包接や無機鉍物との構造類似性、細孔表面をフッ素修飾した金属錯体ナノチューブにおけるプロトン伝導性の向上などを明らかにした。これらの知見は、金属錯体を基盤とした材料科学の分野において置換基修飾による物性変化や高次構造体に由来した新規物性等の新たな指針を切り拓くものである。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、令和4年1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